

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-527735

(P2003-527735A)

(43) 公表日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	M 4 G 0 6 9
			X 5 H 0 1 8
B 0 1 J 35/04		B 0 1 J 35/04	Z 5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 5 H 0 3 2
4/92		4/92	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 222 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-568577(P2001-568577)  
 (86) (22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年9月19日 (2002.9.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US 01/09367  
 (87) 国際公開番号 WO 01/070392  
 (87) 国際公開日 平成13年9月27日 (2001.9.27)  
 (31) 優先権主張番号 09/532, 917  
 (32) 優先日 平成12年3月22日 (2000.3.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 09/589, 710  
 (32) 優先日 平成12年6月8日 (2000.6.8)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

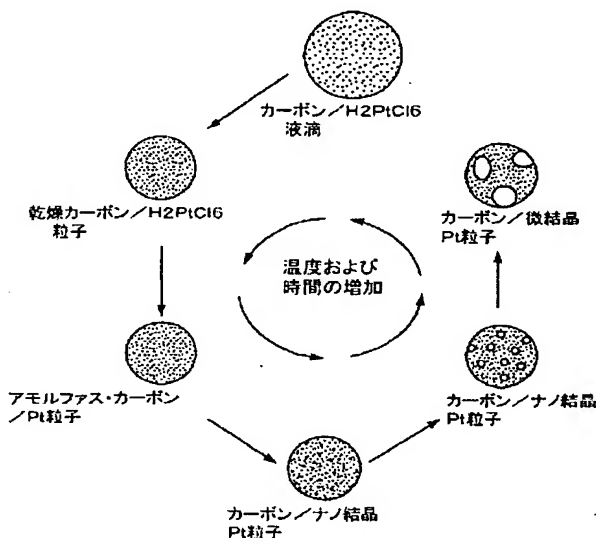
(71) 出願人 スーベリア マイクロパウダーズ リミテッド ライアビリティ カンパニー  
 SUPERIOR MICROPOWDE  
 RS LLC  
 アメリカ合衆国 87109 ニューメキシコ  
 州 アルバカーキ ホーキンス エヌ. イ  
 ー. 3740  
 (72) 発明者 ハンプデンスミス、マーク ジェイ.  
 アメリカ合衆国 87104 ニューメキシコ  
 州 アルバカーキ マクシミリアン エヌ  
 ダブリュ 2901  
 (74) 代理人 弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒粉末、粉末の製造方法、および同粉末により形成されるデバイス

(57) 【要約】

カーボン複合電極触媒粉末などの電極触媒粉末および電極触媒粉末の製造方法。粉末はよく制御された微細構造およびモルフォロジーを有する。本方法には、約400℃以下のような比較的低温にエアロゾルを加熱することにより、前駆体のエアロゾルから粒子を形成することが含まれる。



(2)

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 複合電極触媒粒子を含む粉末バッチであって、前記電極触媒粒子が担体相および前記担体相上に分散している活性種相を含み、前記担体相が約 10～約 100 ナノメートルの平均粒径を有する一次担体粒子を含み、前記活性種相の平均クラスタサイズは約 20 ナノメートル以下であり、前記電極触媒粒子が少なくとも約  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する粉末バッチ。

**【請求項 2】** 前記活性種相が約 0.5 ナノメートルから約 5 ナノメートルの平均クラスタサイズを有する請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 3】** 前記活性種相の少なくとも約 50 パーセントが約 3 ナノメートル以下のクラスタサイズを有する請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 4】** 前記活性種相が金属を含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 5】** 前記活性種相が白金族金属を含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 6】** 前記活性種相が金属酸化物を含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 7】** 前記活性種相が遷移金属酸化物を含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 8】** 前記活性種相が酸化マンガンを含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 9】** 前記電極触媒粒子が少なくとも約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 10】** 前記一次担体粒子がカーボンを含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 11】** 前記一次担体粒子がグラファイトカーボンを含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 12】** 前記電極触媒粒子が約  $10 \mu\text{m}$  以下の平均粒径を有する請求項 1 に記載の粉末バッチ。

**【請求項 13】** 前記電極触媒粒子が約  $1 \mu\text{m}$ ～約  $10 \mu\text{m}$  の平均粒径を有する請求項 1 に記載の粉末バッチ。

(3)

【請求項 1 4】 前記電極触媒粒子がほぼ球状である請求項 1 に記載の粉末バッチ。

【請求項 1 5】 前記電極触媒粒子が約 20 ～ 約 40 重量パーセントの前記活性種相を含む請求項 1 に記載の粉末バッチ。

【請求項 1 6】 前記電極触媒粒子が少なくとも約 40 パーセントの空隙率を有する請求項 1 に記載の粉末バッチ。

【請求項 1 7】 金属－カーボン複合電極触媒粒子の粉末バッチであって、前記電極触媒粒子がカーボン担体相および前記担体相上に分散している金属活性種相を備え、前記担体相が約 20 ～ 約 40 ナノメートルの平均粒径を有する一次カーボン粒子を含み、また前記金属活性種相の平均クラスタサイズが約 10 ナノメートル以下である粉末バッチ。

【請求項 1 8】 前記金属活性種相が白金族金属を含む請求項 1 7 に記載の粉末バッチ。

【請求項 1 9】 前記金属活性種相が白金金属を含む請求項 1 7 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 0】 前記活性種相が金属合金を含む請求項 1 7 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 1】 前記電極触媒粉末が少なくとも約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する請求項 1 7 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 2】 前記電極触媒粉末が少なくとも約 40 パーセントの空隙率を有する請求項 1 7 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 3】 前記活性種相の少なくとも約 50 パーセントが約 3 ナノメートル以下のクラスタサイズを有する請求項 1 7 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 4】 複合電極触媒粒子の粉末バッチであって、前記電極触媒粒子がカーボン担体相および前記担体相上に分散している金属酸化物活性種相を含み、前記担体相が約 20 ～ 約 40 ナノメートルの平均粒径を有する一次担体粒子を含み、また前記金属酸化物活性種相の平均クラスタサイズが約 10 ナノメートル以下である粉末バッチ。

【請求項 2 5】 前記金属酸化物活性種相が遷移金属酸化物を含む請求項 2

(4)

4 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 6】 前記金属酸化物活性種相が酸化マンガンを含む請求項 2 4 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 7】 前記電極触媒粒子が少なくとも約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する請求項 2 4 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 8】 前記電極触媒粒子が少なくとも約 40 パーセントの空隙率を有する請求項 2 4 に記載の粉末バッチ。

【請求項 2 9】 複合電極触媒粒子を製造する方法であって、

a) 前駆体液体からエアロゾルの小滴を生成する工程と、前記の前駆体液体が少なくとも第 1 の担体相前駆体および少なくとも第 2 の活性種相前駆体を含むことと、

b) キャリアガス中で前記小滴を移動させる工程と、

c) 前記小滴を加熱して、同小滴から液体を除去し、前記第 1 および第 2 の前駆体の少なくとも一方を反応させて複合電極触媒粒子を形成する工程とを含み、前記活性種相が前記担体相上に分散している方法。

【請求項 3 0】 前記キャリアガスが空気である請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】 前記キャリアガスが窒素である請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 2】 前記加熱工程が、前記小滴を約  $400^\circ\text{C}$  以下の反応温度を有する加熱ゾーンに通過させることを含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 3】 前記加熱工程が、前記小滴に約  $300^\circ\text{C}$  以下の反応温度を有する加熱ゾーンを通過させることを含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 4】 前記活性種相が金属であり、前記の前駆体液体が還元剤をさらに含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 5】 前記活性種相が金属酸化物であり、前記の前駆体液体が酸化剤をさらに含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 6】 前記第 1 の前駆体が微粒子カーボンを含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 7】 前記第 1 の前駆体が少なくとも約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する微粒子カーボンを含む請求項 2 9 に記載の方法。



(5)

【請求項 38】 前記第 1 の前駆体が約 20 ～ 約 40 ナノメートルの平均粒径を有する微粒子カーボンを含む請求項 29 に記載の方法。

【請求項 39】 前記エアロゾルを生成する工程が、前記液体を超音波で霧化することを含む請求項 29 に記載の方法。

【請求項 40】 前記エアロゾルを生成する工程が、前記の前駆体液体を二流体ノズルを通過させることを含む請求項 29 に記載の方法。

【請求項 41】 複合電極触媒粒子の製造方法であって、

a) 微粒子カーボン前駆体および少なくとも第 1 の活性種相前駆体を含む液体前駆体を形成する工程と、

b) 前記液体前駆体からエアロゾルの小滴を生成する工程と、

c) 噴霧乾燥機中約 400℃以下の変換温度で前記エアロゾルの小滴を加熱して電極触媒粒子を形成する工程とを含み、前記第 1 の前駆体が前記担体相上に分散している活性種相に変換される方法。

【請求項 42】 前記液体前駆体が還元剤を含む請求項 41 に記載の方法。

【請求項 43】 前記液体前駆体が酸化剤を含む請求項 41 に記載の方法。

【請求項 44】 前記変換温度が約 300℃以下である請求項 41 に記載の方法。

【請求項 45】 前記微粒子カーボン前駆体が少なくとも約 600 m<sup>2</sup>/g の表面積を有する請求項 41 に記載の方法。

【請求項 46】 前記エアロゾルを生成する工程が、前記液体前駆体を二流体ノズルに通過させることを含む請求項 41 に記載の方法。

【請求項 47】 ポリマー相を含む粒子の製造方法であって、

a) 少なくとも第 1 の前駆体成分およびポリマーエマルジョンを含む液体含有前駆体を形成する工程と、

b) 前記の液体含有前駆体から前駆体エアロゾルの小滴を生成する工程と、

c) 前記の前駆体エアロゾルの小滴を加熱して、同小滴から液体を除去して前記粒子を形成する工程とを含む粒子製造方法。

【請求項 48】 前記第 1 の前駆体成分が微粒子前駆体を含む請求項 47 に記載の粒子製造方法。

## (6)

【請求項49】 前記第1の前駆体成分が微粒子カーボンを含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項50】 前記第1の前駆体成分が、約100ナノメートル以下の平均粒径を有する微粒子カーボンを含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項51】 前記第1の前駆体成分が、少なくとも約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する微粒子カーボンを含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項52】 前記第1の前駆体成分が、少なくとも約 $90\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する微粒子カーボンを含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項53】 前記ポリマーがフルオロカーボンポリマーである請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項54】 前記ポリマーがテトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマーである請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項55】 前記加熱工程が、前記エアロゾルを約 $400^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱することを含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項56】 前記加熱工程が、前記エアロゾルを約 $300^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱することを含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項57】 前記液体前駆体が第2の前駆体成分を含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項58】 前記液体前駆体がカーボン前駆体および白金前駆体を含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項59】 前記第1の前駆体成分がグラファイトカーボンを含み、かつアモルファスカーボンを含む第2の前駆体成分をさらに含む請求項47に記載の粒子製造方法。

【請求項60】 a) ガス拡散層上に配置された電流コレクタと、

b) 前記電流コレクタ上に配置された電極触媒層とを備え、前記電極触媒層が、ポリマーマトリックスの全体に渡って分散しているカーボン粒子および電極触媒粒子とを含み、前記ポリマーマトリックスの疎水性が前記電流コレクタから離れるに従って減少する、電極アセンブリ。

【請求項61】 前記ガス拡散層が多孔質テトラフルオロエチレンフルオロ

(7)

カーボンポリマーを含む請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 62】 前記電流コレクタが金属の長尺状片を備える請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 63】 前記電流コレクタが、約  $100\ \mu\text{m}$  以下の幅の金属の長尺状片を備える請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 64】 前記カーボン粒子が約  $10\ \mu\text{m}$  以下の平均粒径を有する請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 65】 前記ポリマーマトリックスがテトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマーを含む請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 66】 前記ポリマーマトリックスがテトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマーを含み、前記ポリマーマトリックス中の前記テトラフルオロエチレンポリマーの量が前記電流コレクタから離れるに従って減少する請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 67】 前記電極触媒粒子がカーボン複合体粒子を含む請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 68】 前記電極触媒粒子がカーボン担体相および前記担体相上に分散している白金金属活性種を含む請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 69】 前記電極触媒粒子が約  $5\ \mu\text{m}$  以下の平均粒径を有する請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 70】 前記電流コレクタおよび前記電極触媒層が合わせて約  $100\ \mu\text{m}$  以下の平均厚を有する請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 71】 前記ポリマーマトリックス中の前記カーボン粒子の大部分が前記電流コレクタの近くに配置されている請求項 60 に記載の電極アセンブリ。

【請求項 72】 a) ガス拡散層と、

b) 前記ガス拡散層上に配置される電流コレクタと、

c) 前記電流コレクタの上側に配置される傾斜機能層を含み、前記傾斜機能層がカーボン粒子および電極触媒粒子を含み、また電極触媒粒子に対するカーボン粒子の濃度が前記電流コレクタからの距離とともに減少する電極アセンブリ。

(8)

【請求項73】 前記ガス拡散層が多孔質テトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマーを含む請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項74】 前記電流コレクタが金属の長尺状片を備える請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項75】 前記電流コレクタが、約100  $\mu\text{m}$ 以下の平均幅の金属の長尺状片を備える請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項76】 前記カーボン粒子が約10  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項77】 前記傾斜層がテトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマーを含む請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項78】 前記傾斜層が疎水性の勾配を備える請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項79】 前記電極触媒粒子がカーボン複合体粒子を含む請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項80】 前記電極触媒粒子が約10  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する請求項72に記載の電極アセンブリ。

【請求項81】 前記電流コレクタおよび前記勾配層が約50  $\mu\text{m}$ 以下の平均厚を有する請求項72に記載の電極アセンブリ。

(9)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の背景)

## 1. 発明の分野

本発明は、エネルギーデバイス作製のための電極触媒粉末などの微粒子材料およびこのような粉末の製造方法、ならびに粉末を組み込む製品およびデバイスに関する。この粉末は、好ましくは、前駆体を微粒子材料に噴霧変換 (spray conversion) することにより製造される。

## 【0002】

## 2. 関連技術の説明

携帯式で手に持てるサイズの電子デバイスの出現と再生不可能な天然資源にますます負担がかかることによる電気自動車に対する増大する要求により、高性能で経済的なパワーシステムの早急な開発が求められている。このようなパワーシステムには、電池を用いる改良されたエネルギー貯蔵デバイスと燃料電池を用いるエネルギーの生成が必要である。

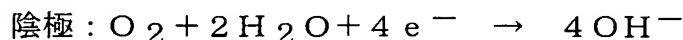
## 【0003】

電池は一次 (充電不可) および二次 (充電可能) 電池に分類され得る。通常の種類タイプの一次電池には、Zn-空気、Li-空気およびAl-空気などの金属-空気電池、アルカリ電池およびリチウム電池が含まれる。通常の種類タイプの二次電池には、ニッケル-カドミウム、ニッケル水素およびリチウムイオン電池が含まれる。

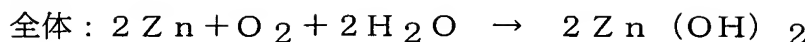
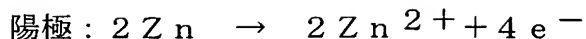
## 【0004】

競合力のある多くの利点をもたらす金属-空気電池の1タイプは亜鉛-空気電池であり、酸素と亜鉛の酸化還元対に基づく。亜鉛-空気電池は、雰囲気空気から酸素を吸着し、空気電極と呼ばれる陰極で酸素還元触媒を用いて酸素を還元することにより作動する。酸素が還元されるとき、亜鉛金属は酸化される。放電中の亜鉛-空気アルカリ電池の反応は以下の通りである。

## 【0005】



(10)



通常、空気電極は亜鉛電極と交互にスタックされており、空気に対して開放されている容器にパッケージされている。電池セルが放電するとき、酸素は陰極で  $\text{O}^{2-}$  に還元され、同時に亜鉛金属は陽極で  $\text{Zn}^{2+}$  に酸化される。陽極を再生するために  $\text{Zn}$  を電解質水溶液から電着できるので、亜鉛-空気電池は一次電池であると同様に二次電池でもありうる。

#### 【0006】

他の充電可能な電池システムに勝る亜鉛-空気二次電池の利点には、安全性、長い作動時間および軽量性がある。この電池は毒性材料を含んでおらず 1 気圧で作動する。充電可能な大抵のリチウムイオン電池の 2 から 4 時間に比べて、それらは 10 から 14 時間の長い時間作動し、それらは放電することなく長期間保存できる。亜鉛-空気電池は軽量であるため出力密度（単位重量もしくは体積あたりの出力）が大きく、これは移動式の用途に理想的である。

#### 【0007】

しかし、亜鉛-空気二次電池に関する 2 つの主な問題は、全出力が限られていることと繰返し充電性／サイクル寿命がよいことである。最新の電子機器の高い要求を満たそうとする電池製造業者にとって、大きな出力は主な関心領域になっている。現行の亜鉛-空気電池は、通常この電池をある特定の低出力ラップトップおよび比較的 low 出力を必要とする他の移動式デバイスに用いることを可能にする約 200 から 450 W/kg を出すことができる。しかし、大抵のラップトップおよび他の移動式電子デバイスは、現行の亜鉛-空気電池が供給できるより大きなレベルの出力の電池を必要としている。亜鉛-空気電池の出力が小さい主な理由は、空気電極で酸素を還元する触媒反応の非効率に関係があると考えられている。触媒に接触しにくいことならびに触媒および隣接カーボン周辺の局所微細構造が酸素還元の効率を低下させる。例えば、ピー．エヌ．ロスら (P. N. Ross et al.)、Journal of the Electrochemical Society、Vol. 131、pg. 1742 (1984) を参照。

(11)

## 【0008】

繰返し充電性もまた亜鉛-空気電池の1つの問題である。この電池のサイクル寿命は短く、約200回あるいはそれ以下の充電サイクルの後に性能がかなり低下する。亜鉛-空気電池のサイクル寿命の短さはやはり空気電極で使用されている触媒に関係があると考えられている。具体的には、これらのシステムで電極触媒として使用されているカーボンの腐食により容量が低下し、したがって放電時間が減少するようになると考えられている。

## 【0009】

現在、一次（充電不可）アルカリ亜鉛-空気電池は長期間に渡り低電流密度を必要とする補聴器および他のデバイスを作動させるのに用いられている。補聴器の亜鉛-空気電池はまた空気陰極および亜鉛系陽極を含む。電極触媒粉末は空気陰極層に形成されており、触媒的に空気中の酸素を水酸化物イオンに変換する。次に、水酸化物イオンはアルカリ性電解質中をセパレータを通して陽極に輸送され、そこで亜鉛と反応して亜鉛酸塩（*zincate*、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ）イオンおよび亜鉛イオン（ $\text{Zn}^{2+}$ ）を生成し、電子を遊離する。空気陰極の改良された電極触媒粉末がこのような一次電池の寿命を都合よく延長するであろう。

## 【0010】

エネルギー貯蔵における改良に加えて、環境にやさしく経済的なエネルギー生成における改良が求められている。燃料電池は、燃焼させることなくまた事実上汚染することなく、化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換することができる電気化学的デバイスである。燃料電池は、化学反応物を燃料電池に連続的に送りつつ化学エネルギーを電気エネルギーに変換するので電池と異なる。燃料電池をオフにすると、その電位はゼロである。結果として、燃料電池は連続的電気エネルギー源を製造するのに通常用いられ、燃焼エンジン、原子力発電および石炭燃焼発電所などの連続的電気エネルギー生産の他の形態と競合する。燃料電池で用いられる電解質により様々なタイプの燃料電池が分類されている。燃料電池の5つの主なタイプは、アルカリ、熔融炭酸塩、リン酸、固体酸化物およびプロトン交換膜（PEM）あるいは固体ポリマー燃料電池である。

## 【0011】

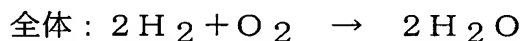
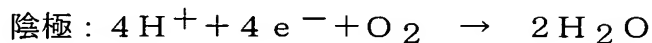
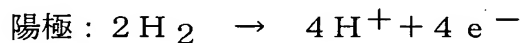
(12)

これらのエネルギーデバイスにとって決定的に重要な要件の1つは、反応物の電気エネルギーへの触媒的変換を効率的に行うことである。このようなデバイスを大規模に商業化することに対する大きな障害は、この変換プロセス用の非常に効率的な電極触媒の欠如である。

## 【0012】

化学反応に電極触媒を利用する燃料電池の1つの例はプロトン交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell、PEMFC) である。PEMFCスタックは、それぞれが例えばカーボクロスから構成される陰極と陽極を含む数百の膜電極アセンブリ (membrane electrode assembly、MEA) を含む。陽極と陰極は、膜の両側に触媒層を有するプロトン交換膜を挟み込んでいる。水素が陽極に供給され、また酸素（空気）が陰極に供給されるとき出力が生じる。陽極触媒層の白金系触媒により通常触媒される反応において、水素はイオン化されてプロトンと電子を生ずる。プロトンは、プロトン交換膜を通して膜の反対側（陰極）の触媒層に輸送され、そこで別の触媒、通常は白金もしくは白金合金がプロトンと酸素の反応を触媒して水を生成する。反応を以下のように書くことができる。

## 【0013】



陽極で生成した電子は、電力を供給する電気回路を介して陰極に送られる。

燃料電池の商業化を成功させるために検討しなければならない決定的に重要な論点は、セルのコスト、セルの性能および運転寿命である。自動車用途では出力密度の向上が決定的に重要であり、一方静置用途ではより大きな電圧効率が必要である。燃料電池のコストの見地から、現行の燃料電池スタックは、陽極および陰極のそれぞれに平方センチメートルあたり約4ミリグラムの白金を担持させて、白金電極触媒を含むMEAを用いている。平方センチメートルあたり0.42ワットの典型的なセル性能で、キロワットあたり約19グラムの白金が必要である (8mg Pt/cm<sup>2</sup> 割る 0.42ワット/cm<sup>2</sup>)。白金金属は非常に高価



(13)

であり、これらのセルが経済的に実現性を有するためには、電極触媒のかんりのコスト削減が必要である。しかし、白金電極触媒の存在に頼ってセルの性能を向上させようとする強い要望もあるので、貴金属の量を減らすことは適切な解決法ではない。

**【0014】**

主な技術的挑戦は酸化剤としての空気がある陰極の性能を向上させることである。酸素還元のための白金金属電極触媒はアルカリ性および酸性電解質媒体の何れでも用いられており、またPEM燃料電池、アルカリ燃料電池、ハイブリッド燃料電池その他で用いられている。

**【0015】**

担体材料上に活性種を有する電極触媒粉末の通常的合成法にはいくつかの工程が含まれる。第1に、適当な高表面積触媒担体（例えば、アルミナ、チタニア、シリカまたはカーボン）に、活性種の前駆体が含まれる溶液を含浸させる。活性種前駆体の吸着が起こりまた担体表面に前駆体が均一に付着し終えるのに十分な接触時間が取られる。次に、例えば100℃から120℃の温度で約2から12時間かけて、溶媒を除去するために触媒を乾燥させる。次に、触媒を空气中で高温、通常400℃から600℃に加熱して、前駆体を活性種に変換する。通常、酸化物触媒はさらなる処理を必要としない。

**【0016】**

前記方法では一般に、組成および複合体粉末の微細構造が結果的に十分制御されていない。モルフォロジーおよび電極触媒粉末の表面積が触媒の性能に決定的に重要な影響を有する特性である。モルフォロジーは充填密度を定め、また表面積は、電極触媒合成中に活性種が形成される表面吸着中心のタイプと数を定める。電極触媒粉末の基本的な特性を制御できないことは、エネルギー貯蔵および生産デバイスの将来の開発にとっての主な障害である。

**【0017】**

当技術分野において貴金属電極触媒材料の調製方法は知られている。ヴァンモンフォートら（VanMontfoort et al.）の米国特許第4,052,336号は、カーボン上に金属塩を吸着させ、金属塩から酸化物もしくはは

(14)

水酸化物を生成させ、そして酸化物もしくは水酸化物を金属に還元することにより、カーボン担体上に活性貴金属触媒を、例えばカーボン上にパラジウムなどを調製するプロセスを開示する。カーボン担体は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さいものから $60\text{ }\mu\text{m}$ までの広い範囲の粒径を有する多孔質活性カーボン粒子を含む。この触媒は約0.1から約15重量パーセントの貴金属を含む。貴金属はカーボン担体上に、貴金属1グラムあたりの触媒活性度が大きい微小な結晶子（クリスタリット）の形態で付着しているということが開示されている。

## 【0018】

ジャランら（Jalan et al.）の米国特許第4,136,059号は燃料電池電極で使用するための電気化学的に活性な白金粒子の製造方法を開示する。この粒子は、水中でクロロ白金酸（chloroplatinic acid）と亜ジチオン酸ナトリウム（sodium dithionite）とを混合して、担体材料（例、カーボンプラック）に吸収されるコロイド状分散体とすることにより製造される。

## 【0019】

ウェナーバーグ（Wennerberg）の米国特許第4,482,641号は、金属の均一分散体を含む高表面積多孔質活性カーボンマトリックスを開示する。この材料は、カーボン前駆体および金属前駆体を噴霧乾燥して粒子を形成し、次に不活性ガスのもとでアルカリ金属水酸化物存在下に噴霧乾燥された粒子を熱分解することにより製造される。熱分解工程のための好ましい加熱方法は、マイクロ波加熱法を用いて加熱することである。金属結晶は約5から30オングストロームの粒径であり、かご状構造を有する活性カーボン上に配置されている。

## 【0020】

オジンら（Ozin et al.）の米国特許第4,569,924号は、ゼロ価（zero-valent）の小さなクラスターの形態でカーボン担体に付着した銀などの活性金属を有するカーボン-金属触媒を開示する。この触媒は、金属が溶媒に溶解するように、低蒸気圧条件のもとで有機液体溶媒に金属を蒸発させることにより製造される。次に錯体がカーボン表面に、さらにカーボンの細孔に拡散するように、溶媒をカーボンと接触させる。このカーボン粒子は0.1

(15)

から 15 重量パーセントの金属を担持する。

**【0021】**

タムラ (Tamura et al.) の米国特許第 4, 652, 537 号は一酸化炭素を二酸化炭素に変換するのに有用な触媒の製造方法を開示する。このプロセスには、活性化されたカーボンを塩化白金 (IV) 水素酸の溶液と接触させ、吸収された塩化白金 (IV) 水素酸を還元剤で白金に還元し、過剰の還元剤を分解することが含まれる。この触媒は、好ましくは、活性化されたカーボン 1 グラムあたり少なくとも約 6 ミリグラムの白金を含む。活性化されたカーボン粒子は約 0.4 から約 10 ミリメートルの平均顆粒径を有する。疣

**【0022】**

イトウ (Itoh et al.) の米国特許第 4, 970, 128 号は酸性電解質燃料電池用の担持白金合金電極触媒を開示する。白金合金は白金、鉄および銅を含む。この電極触媒は従来の白金または他の多成分合金電極触媒より優れた初期活性と寿命を有する。ブランド (Brand et al.) の米国特許第 5, 489, 563 号は、硝酸塩からカーボン担体上に沈澱させた、白金／コバルト／クロム合金触媒を開示する。

**【0023】**

タチバナ (Tachibana) の米国特許第 4, 970, 189 号は、カーボン質の物質に分散された平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下の細かい金属粒子を含む、金属を含有する多孔質カーボン材料を開示する。この方法には、金属酸化物を有機物と混合し、酸化物を炭化し金属粒子に変換することが含まれる。この触媒には約 5 から 50 重量パーセントの金属が含まれる。

**【0024】**

ケック (Keck et al.) の米国特許第 5, 068, 161 号はリン酸燃料電池で用いるのに適する電極触媒材料を開示する。この材料は白金とチタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ガリウム、ジルコニウムまたはハフニウムなどの他の元素との合金を含む。白金合金の担持は 20 から 60 重量パーセントであり、合金の電気化学的面積は約  $35\ \text{m}^2/\text{g}$  より大きい。

(16)

## 【0025】

ワイスら (Weiss et al.) の米国特許第5, 120, 699号は、グラファイト担体に0.01から5重量パーセントの白金を含む触媒を開示する。グラファイト担体は約1から600  $\mu\text{m}$ の粒径分布を有する。触媒材料は水素添加反応に用いられた場合、寿命が長い。

## 【0026】

コールストームら (Callstorm et al.) の米国特許第5, 453, 169号は、粒径が約1から20ナノメートルのグラファイト結晶を含むガラス状カーボンを含む電極触媒を開示する。

## 【0027】

ハーズら (Hards et al.) の米国特許第5, 501, 915号は、プロトン電導性ポリマーを含浸させた微粒子カーボン上に高度に分散した貴金属触媒を含む、固体ポリマー燃料電池で用いるのに適する多孔質電極を開示する。

## 【0028】

前記方法では一般に、結果的に電極触媒材料の組成および微細構造が十分に制御されておらず、またカーボン表面上の活性種の分散性および表面積も十分に制御されていない。さらに、燃料電池で酸素の還元を用いられる白金／ルテニウムなどの合金組成は一貫して再現性のあるやり方で製造されていない。粉末の基本的な特性を制御できないということは、より効率的な電極材料の開発にとっての主な障害である。

## 【0029】

既存の製造方法を用いて製造することは困難であるかもしくは不可能である、粒径、表面積および細孔構造などの粉末の特性が制御され、また組成が多様である電極触媒粉末を製造することができる、応用範囲の広い方法を提供することは利点のあることであろう。このような粉末が実質的に連続的なやり方で大量に製造することができれば、特に利点があるであろう。層が薄く性能が向上した電池および燃料電池などの改良されたデバイスを提供することもまた利点のあることであろう。

(17)

## 【0030】

(発明の詳細な説明)

本発明は一般に、燃料電池および電池で有用な電極触媒粉末などの、エネルギーデバイスの製作に有用な粉末、ならびにこの粉末を製造する方法に関する。本発明の好ましい一実施形態は、電池および燃料電池に有用な、化学反応を触媒するための複合電極触媒粉末に関する。本発明はこれらの粉末を用いて作製された新規なデバイスにも関する。一例としては、PEM燃料電池などの燃料電池がある。別の例は酸素を還元するのに空気陰極を利用する金属-空気一次電池である。独特の構造を形成するための直接描画デポジション技術を用いて、本発明による材料を、薄い層に都合よく形成することができる。

## 【0031】

一実施形態によれば、本発明は複合電極触媒粒子を対象とする。本明細書では、複合電極触媒粉末もしくは粒子は、カーボンもしくは金属酸化物などの担体の相の上に分散している金属もしくは金属酸化物などの少なくとも第1の活性種の相を個々の粒子内に含むものである。本発明の複合体粉末は異なる粒子の単なる物理的混合物ではなく、活性種相および担体相の両方を含む粒子からなる。粒子成分の組成を独立に変えることが可能であり、また特定の用途のために必要であれば、カーボン、金属、金属合金、金属酸化物、混合金属酸化物、有機金属化合物およびこれらの部分熱分解生成物の様々な組合せをつくり出すことができる。本発明の一実施形態は2種以上の異なる材料を活性種としてもつ複合電極触媒粒子を対象とする。1例としては、カーボンに担持されたAgと $MnO_x$ の組合せがいくつかの電極触媒用途に有用でありうる。多数の活性種からなる他の例は、ポルフィリン、部分分解ポルフィリン、CoおよびCoOの混合物である。カーボンは担体相として好ましい材料であるが、いくつかの電極触媒用途では金属酸化物などの他の材料が有用でありうる。

## 【0032】

本発明の一実施形態によれば、電極触媒粉末は金属-カーボン複合電極触媒粒子を含む。金属-カーボン複合電極触媒粒子はカーボン担体相上に分散している少なくとも第1の金属相からなる活性種を含む。金属層は如何なる金属でも含む

(18)

ことができ、特に好ましい金属は粉末の用途によるであろう。金属相は第 1 の金属が 1 種または複数の合金元素と合金化されている金属合金であってもよい。本明細書では、金属合金という用語には 2 種以上の金属の間の金属間化合物が含まれる。金属-カーボン電極触媒粉末はまた、独立した相として担体上に分散している 2 種以上の金属を含むこともできる。

## 【0033】

電極触媒的活性種として好ましい金属には、白金族金属および貴金属、特に Pt、Ag、Pd、Ru、Os およびこれらの合金が含まれる。金属相にはまた、Ni、Rh、Ir、Co、Mo、W、V、Nb、Al、Ta、Ti、Zr、Hf、Zn、Fe、Cu、Ga、In、Si、Ge、Sn、Y、La、ランタニド金属およびこれらの金属の組合せあるいは合金の群から選択される金属を含めることができる。本発明に従って使用される好ましい金属合金には、Pt と他の金属、例えば Ru、Os、Cr、Ni、Mn および Co との合金が含まれる。これらの中で時に好ましいのは、水素陽極で用いられる Pt-Ru、酸素陰極で用いられる Pt-Cr-Co である。

## 【0034】

本発明の別の好ましい実施形態は、カーボン担体上に分散している金属酸化物活性種を含む金属酸化物-カーボン複合電極触媒粒子を対象とする。遷移金属、好ましくは様々な酸化状態の酸化物として存在する遷移金属の酸化物から、また最も好ましくはそれらの結晶構造に酸素欠損を有する遷移金属酸化物から、金属酸化物活性種の相を選択することができる。

## 【0035】

例えば、分散している金属酸化物は、Au、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Rh、Ru、Fe、Mn、Cr、Mo、Re、W、Ta、Nb、V、Hf、Zr、Ti もしくは Al 金属の酸化物でありうる。本発明による特に好ましい金属酸化物は酸化マンガン ( $\text{MnO}_x$ 、 $x$  は 1 から 2) である。分散している活性相は異なる酸化物の混合物、2 種以上の異なる金属酸化物の固溶体もしくは複合酸化物を含むことができる。金属酸化物は化学量論であっても非化学量論的であってもよく、また異なる酸化状態を有する 1 種の金属の酸化物の混合物であってもよ

(19)

い。金属酸化物はアモルファスであってもよい。

### 【0036】

金属－空気二次電池などのいくつかの用途で、還元および酸化反応を触媒することができる、本発明による電極触媒材料の例には、酸素欠損金属酸化物ならびに金属酸化物に含まれる金属の酸化状態の変化により還元／酸化反応を行なうことができる金属酸化物が含まれる。ある化合物は多機能であり、1つの化合物に多くの特性 (a t t r i b u t e) を有する。このような酸化物を担体上に分散させることは必ずしも必要ではない。

### 【0037】

例えば、本発明に従って電極触媒としてペロブスカイト相酸化物を用いることができ、この酸化物は電極触媒活性、高表面積および電気電導性を提供する。このようなペロブスカイト相酸化物の具体例には、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  ( $x$ は0から1) および  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  ( $x$ は0から1) が含まれる。本発明による特に好ましい1つの金属酸化物電極触媒は酸素欠損コバルト－ニッケル酸化物、 $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$  であり、これは金属水素化物電池の電極として有用である。この種類の他の金属酸化物には、一般式が  $\text{AB}_2\text{O}_4$  で、AがMg、Ca、Sr、Ba、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Pd、Pt、Eu、Sm、Sn、Zn、Cd、Hgなどの2価の金属もしくはこれらの組合せから選択され、BがCo、Mn、Re、Al、Ga、In、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Y、Sc、ランタニド金属などの3価の金属もしくはこれらの組合せから選択されるスピネルが含まれる。他の有用な金属酸化物には、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、酸化ガリウムおよび金属没食子酸塩、ルテニウム酸化物および金属ルテニウム酸塩、酸化クロム、モリブデンおよびタングステン、酸化銅および銅含有ペロブスカイト相金属酸化物、酸化バナジウム、ニオブウムおよびタンタルが含まれる。

### 【0038】

本発明によって有用でありうる別の種類の触媒は、担体相上に分散しているかあるいは担体相をもたない分子性化合物から誘導されるものである。このような

(20)

材料の例は、 $O_2$ の $OH^-$ への還元を触媒するが、 $OH^-$ の酸化の間に酸化される金属ポルフィリン錯体である。この種のもは一次電池およびアルカリ燃料電池などの燃料電池に適している。このグループに含まれるのはCo、Fe、Zn、Ni、Cu、Pd、Pt、Sn、Mo、Mn、Os、IrおよびRuの金属ポルフィリン錯体である。他の金属配位子錯体はこれらの触媒的酸化および還元反応において活性であり得、本明細書に記載される方法によりこれらを製造することができる。ポルフィリン、テトラアザアヌレン (tetraazaanulene)、フタロシアニン (phthalocyanine) および他のキレート剤で代表される、 $N_4$ -金属キレートの類から、このような金属配位子を選択することができる。ある場合には、有機配位子が還元および酸化反応を触媒する活性がある。ある場合には、そのままのポルフィリン環系の場合にそうでありうるように、配位子はそのまま活性であるが、そうでなければ熱処理中にそれらを部分的に反応させて触媒的反応において、やはり活性でありうる別の化学種を生成させることもできる。例はポルフィリンもしくは他の有機化合物から誘導される反応生成物である。

#### 【0039】

カーボン $\pi$ は $O_2$ の $OH^-$ への還元が必要であり、過酸化物の水酸化物イオンへの還元に関与していると考えられている。他のカーボン系活性種にはホモフラーレンおよびヘテロフラーレンならびにカーボンナノチューブ系材料が含まれる。

#### 【0040】

本発明の複合電極触媒粒子に関しては、特定の用途のための様々な性能特性を得るために、二次担体相、二次担体相を構成する一次粒子および活性種の特性を独立に制御することができる。

#### 【0041】

金属および金属合金（金属間化合物を含む）の粉末はまた電極、特にある特定の電池セルの陽極に有用である。このような金属化合物の例には、 $LaNi_5$ 、 $La-Ni-Co-Al$ 、 $Nd-Ce-Ni-Co-Al$ および $V-Ti-Cr-Ni$ が含まれる。



(21)

## 【0042】

電極触媒粉末に加えて、本発明によるエネルギーデバイス構成要素を作製するために他の細かい粉末が有用である。これらの中には、支持材料、疎水性材料、導電性材料および誘電体などの膜分離用絶縁材料がある。例えば、銀 (Ag) およびニッケル (Ni) などの金属は電池セルの電流コレクタに利用できる。

## 【0043】

本発明の一実施形態によれば、カーボン粒子あるいは電極触媒粒子などの粒子は、ポリマー、例えば TEF LON (登録商標) (イーアイデュポンドゥヌムール (E. I. du Pont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) などのテトラフルオロエチレン (TFE) フルオロカーボンポリマーあるいはスルホン化パーフルオロハイドロカーボンポリマー (例えば NAF ION (登録商標)、イーアイデュポンドゥヌムール (E. I. du Pont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) などのプロトン伝導性ポリマーによる粒子のコーティングによりポリマーで修飾される。例えば、以下に記載されるように、エネルギーデバイスに疎水性層を形成するために、ポリマー修飾カーボン粒子を用いることができる。TEF LON (登録商標) とカーボンの比を調節することにより、疎水性を調節することができる。ある用途では、ポリマー修飾電極触媒粒子をつくるために、電極触媒粒子上に TEF LON (登録商標) を付着させることもできる。

## 【0044】

前記の複合電極触媒粉末は、活性種を担持するカーボンあるいは金属酸化物などのより小さい一次粒子の凝集体からなる二次担体相を含む。二次担体相を形成するために2種以上の一次粒子を混合することができる。例としては、二次担体相を形成するために2種以上の微粒子カーボン (例えば、アモルファスおよびグラファイト) を一緒にすることができる。2種の微粒子カーボンは、触媒の性能を向上させるために組み合わせる異なる性能特性をもっていることができる。

## 【0045】

電極触媒粒子の組成が均一でありうるということは本発明の1つの利点である

(22)

。材料の均一度は液体からの沈澱などの従来の形成方法によっては得られないことが多い。しかし、電極触媒粒子内に組成勾配を意図的につけることも可能である。例えば、複合体粒子内の活性種濃度は、担体相の表面でその中心付近より高いことも低いことも可能であり、10から100重量パーセントの組成変化に相当する勾配を得ることができる。粒子を直接描画デポジションにより付着させるとき、本明細書で以下に記載されるように、粒子はそれらの構造上のモルフォロジーをもち続け、したがって組成勾配の機能性を利用することが可能である。

**【0046】**

さらに、本電極触媒粒子は通常高純度であるため、電極触媒活性を上げることができる。従来技術の電極触媒粉末の不純物の多くは、前駆体と界面活性剤に由来する。本発明の電極触媒粒子の表面不純物は、X線光電子分光法(XPS)による測定では、好都合にも1原子パーセントより小さいことが可能である。

**【0047】**

結晶性担持活性種のための好ましいカーボンの形態はアモルファスである。Ptのような担持金属の好ましいカーボンは、Ptの分散には実質的に表面水酸基をもたない還元されたカーボン表面が好ましいために、結晶性のカーボンである。担持 $MnO_x$ では、結晶性カーボン担体であることがやはり好ましい。好ましくは、担体相を構成する一次粒子の結晶性は、特定の用途に対して選ばれる材料の選択を通してコントロールされる。グラファイトカーボンは燃料電池および電池の長期運転安定性にとって好ましい。アモルファスカーボンは担持活性種にとってより小さい結晶子サイズが望ましい場合に好ましい。

**【0048】**

複合体粒子における二次担体相（すなわち、凝集した一次粒子）の全体としての密度は、担体相の空隙率に関係する。複合電極触媒粒子の利用可能（例えば、開いた）空隙率は約5から98パーセントであることが好ましく、より好ましくは少なくとも約40パーセントである。二次担体相の細孔径分布を制御することもでき、また平均細孔径は、好ましくは、約10から約100ナノメートル、例えば約10から20ナノメートルである。大きな空隙率は二次構造体に化学種が速く出入りするのに好都合である。粒子密度が小さいことはまた、長期間粒子を

(23)

懸濁させておく必要があるインクジェットデポジションなどの印刷技術で、より容易に粒子を懸濁させておくことを可能にする。例としては、エアロゲルカーボンまたはエアロゲル金属酸化物の密度は、 $1 \text{ g/cm}^3$  よりずっと小さいことが可能である。

**【0049】**

電極触媒粒子の凝集は、粒子を付着させるために用いられる液体への粉末の分散性などの、粉末バッチの性質に影響を与える可能性がある。したがって、粉末バッチの粒子の凝集は最少であることが好ましい。

**【0050】**

電極触媒粒子の形状がほぼ球状であるということも本発明の1つの利点である。すなわち、粒子の形状は、好ましくは、ぎざぎざまたは凹凸を有さない。直接描画デポジション (direct write deposition) を含む様々な技術を用いて球状粒子を都合よく付着させることができ、また球状粒子は薄く充填密度が大きい層を形成することができる。

**【0051】**

さらに、本発明による複合体電極触媒は、好ましくは少なくとも約  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも約  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも約  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、またより一層好ましくは少なくとも約  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する。表面積は通常、触媒粒子内の利用できる細孔の内部表面積を含む、粉末の表面積を示すBET窒素吸着法を用いて測定される。活性種の高分散と併せた高表面積は一般に触媒活性を増加させる。

**【0052】**

本発明の一実施形態によれば、複合電極触媒粒子はカーボン担体を、担体表面上の好ましくは少なくとも約1重量パーセントの活性種、より好ましくは少なくとも約5重量パーセントの活性種、またさらに一層好ましくは10重量パーセントの触媒的活性種とともに含む。一実施形態において、この粒子は約20～約40重量パーセントの活性種相を含む。このような組成レベルが多く用途で最も利点のある電極触媒の性質をもたらすということが見出された。しかし、カーボン担体上に分散している活性種の好ましいレベルは、カーボンの全表面積、活性

(24)

種のタイプおよび粉末の用途によるであろう。表面積が小さいカーボン担体は、表面積が大きく活性種の担持が多い担体に比べて、活性種の表面濃度を同様にするためには、その表面の活性種のパーセンテージは小さくなければならないであろう。

**【0053】**

担体相上に分散している活性種相の平均の大きさは、その粒子が、本明細書ではどちらもクラスタと呼ばれる、複数の小さな単結晶もしくは結晶子のクラスタを含むようなものであることが好ましい。一実施形態において、活性種クラスタ平均径は好ましくは約10ナノメートル以下であり、より好ましくは約5ナノメートル以下であり、またより一層好ましくは約3ナノメートル以下である。一実施形態において、平均クラスタサイズは約0.5から5ナノメートルである。本発明の別の実施形態において、少なくとも約50パーセントの個数、より好ましくは少なくとも約60パーセントの個数、またより一層好ましくは少なくとも70パーセントの個数の活性種クラスタが約3ナノメートル以下の粒径を有する。このように小さな結晶子クラスタを有する複合電極触媒粉末は、より大きなクラスタを有する活性種相を含む複合体粉末に比べて触媒の性質が好都合にも向上している。本発明の方法は、反応温度および／または滞留時間を制御することにより、結晶化度の制御が都合よくできる。

**【0054】**

活性種が金属を含む場合、金属相の金属の酸化状態は、好ましくはゼロ、すなわち純金属に近い。より高い酸化状態は電極触媒粉末の活性にとって有害であると考えられている。本発明の方法は、金属の酸化状態の優れた制御を好都合にも可能にする。

**【0055】**

本発明の電極触媒粉末は、よく制御された粒径を通常有する。本発明の一実施形態によれば、体積平均粒径は約100 $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは約20 $\mu\text{m}$ 以下であり、またより好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下である。さらに、体積平均粒径は少なくとも約0.3 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは少なくとも約0.5 $\mu\text{m}$ であり、またより一層好ましくは少なくとも約1 $\mu\text{m}$ である。本明細書

(25)

では、平均粒径は中央粒径 ( $d_{50}$ ) である。本明細書で開示された好ましい範囲内の平均粒径を有する粉末バッチは、本発明による電池および燃料電池などの独特なエネルギーデバイスを製造するのに有利である薄い電極触媒層の形成を可能にする。

**【0056】**

二次担体相、一次粒子、および活性種の粒径分布は触媒性能を決めるのに重要であり、本発明によればこれらを十分制御することができる。二次担体相にとって、狭いオリフィスを通して詰まらせることなく粒子を付着させることができ、薄い層を形成できるように、比較的狭い粒径分布が好ましい。例えば、粒子の少なくとも約 50 体積パーセントが体積平均粒径の約 2 倍以下の粒径であることが好ましく、また粒子の少なくとも約 75 体積パーセントが体積平均粒径の約 2 倍以下の粒径であることがより好ましい。粒径分布は、充填密度を都合よくも向上させることができる、バイモーダル (bimodal) あるいはトリモーダル (trimodal) であつてもよい。

**【0057】**

本明細書に記載されるプロセス、すなわち噴霧変換により製造される粉末は球状粒子のいくつかの凝集体を含むことがある。ミクロンサイズの粒子は、それらの大きな表面エネルギーにより緩い凝集体をつくることが多い。液体媒体中で超音波をかけるか、あるいは篩にかけるなどの処理により、このような緩い凝集体を分散させることができる。本明細書で記載された粒径分布は、粉末試料を水などの媒体中で界面活性剤と混合し超音波浴もしくはホーンのいずれかによって短時間超音波をかけることにより測定される。超音波ホーンは緩い凝集体を一次球状粒子に分散させるのに十分なエネルギーを供給する。次に、一次粒子の粒径分布を、MICROTRAC 粒径測定器 (ハネウェル インダストリアル オートメーション アンド コントロール (Honeywell Industrial Automation and Control) [米国ペンシルバニア州フォートワシントン (Fort Washington) 所在]) 中などで光散乱により測定される。これは、デバイスに粒子を付着させるのに使用されるペーストもしくはスラリーなどの液体媒体中における粒子分散のシミュレーションであ

(26)

るため、粉末の分散の有用な特性に関して優れた目安を提供する。このように、本明細書に参照される粒径は緩い凝集体を分散させた後の粒径を表す。

**【0058】**

一態様において、本発明は電極触媒粉末バッチを調製する方法を提供する。液体前駆体がエアロゾルの形態に変換され、次に分散状態にある望ましい粒子が形成されるようにエアロゾル中の小滴から液体が除去される。電極触媒粉末バッチは通常乾燥状態で製造されるが、製造後粉末をペーストもしくはスラリー中などのような湿式状態にすることができる。

**【0059】**

本発明による複合電極触媒粉末の製造方法は、本明細書において噴霧処理、噴霧変換あるいは噴霧熱分解と称され、一般に以下の工程を含む。すなわち、担体相（例、カーボン）の前駆体および活性種の前駆体を含む液体前駆体を提供する工程と、前駆体を霧化して液体前駆体の小滴からなる浮遊体（*suspension*）を形成する工程と、液体前駆体小滴から液体を除去して粉末を生成させる工程である。担持されない電極触媒では担体相の前駆体は必要ではない。通常、液体前駆体の少なくとも1成分は粉末の望ましい成分へと化学的に変換される。本発明によれば、前駆体の乾燥および触媒的活性種への変換は1つの工程で都合よく併せて行われ、溶媒の除去と前駆体の活性種への変換とは本質的に同時に起こる。反応時間が短いことと合さって、このことにより、担体上の活性種の分布、活性種の酸化状態および活性種の結晶化度を制御することが可能となる。反応時間、温度、担体材料のタイプおよび前駆体のタイプを変えることにより、本発明の方法は触媒性能の向上につながる、触媒のモルフォロジーと活性種の構造を作り出すことができる。

**【0060】**

より詳細には、本発明の方法の重要な一態様は、活性種相の前駆体が担体相を構成する一次粒子の表面と十分に接触した状態で、担持電極触媒粒子が形成されるということである。

**【0061】**

本発明による方法の別の重要な態様は、活性種前駆体が一次担体粒子表面上で

(27)

素早く反応するということである。活性種の生成反応は非常に短い時間で起こるので、大きな活性種クラスターの成長は抑えられ、また担体表面上での活性種クラスターの移動は少なくなる。活性種前駆体は活性種生成のために高い反応温度に、好ましくは約600秒以下、より好ましくは約100秒以下、またより一層好ましくは約10秒以下の時間曝される。活性種前駆体を反応させる方法は以下に詳細に記載する。

**【0062】**

本発明による噴霧処理の別の独特な態様は、例えばカーボンの、二次担体相の同時形成である。二次担体相は、噴霧処理中の小滴の形成及び乾燥の結果として生成し、粒径、粒径分布および表面積などの一次担体粒子の特性はこの担体相の性質に影響する。

**【0063】**

いくつかの異なる属性に関連させて、本発明による電極触媒製造のための噴霧処理方法をグループ化することができる。これらの属性には以下のもの、すなわち、（主ガス流の方向に対して）水平システムまたは垂直システム、霧化器の種類（例えば、浸漬超音波装置、超音波ノズル、二流体ノズル、単一加圧流体）、流れの種類（例えば、混合のない層流、混合のない乱流、小滴と高温ガスの並流、小滴とガスの対向流あるいは混合流）、ガス加熱方式（例えば、高温システム壁面、高温ガス導入、高温ガスと高温壁面の組合せ、プラズマもしくは炎）、および粉末捕集システムの種類（例えば、サイクロン、バグハウス、静電もしくは降下（settling））などがある。

**【0064】**

本発明の一実施形態による噴霧処理は、霧化されて小滴を形成する前駆体溶液（例えば、Pt/C電極触媒粉末製造用のコロイド状カーボンとPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）から出発する。小滴は、溶媒が蒸発し前駆体が反応して望ましい材料を生成する加熱ゾーンを通され、この望ましい材料はガスの流れからフィルタ上にもしくはサイクロンで捕集される。小滴が加熱ゾーン内にあるとき、前駆体は分解し生成物微粒子へと結晶化する。加熱ゾーンの温度および加熱ゾーンに粒子が留まる滞留時間の制御により、触媒相結晶子サイズを制御することがで

(28)

きる。

**【0065】**

例えば、コロイド状カーボンと溶解した金属塩からなる水系前駆体液体から出発することにより、金属／カーボンおよび金属酸化物／カーボンの電極触媒粉末を調製することができる。カーボンはそのまま金属塩前駆体が分解するように、前駆体小滴の処理温度を制御することができる。Pt／カーボン電極触媒粒子の生成を示す概略が図1に示されている。

**【0066】**

プロセスの第1工程は溶媒（通常は水）の蒸発であり、小滴を加熱して、乾燥した固形分および金属塩の粒子が得られる。粒子に熱を伝えるいくつかの方法が可能であり、水平高温壁面管状リアクター、噴霧乾燥機および垂直管状リアクターを用いることができる。プラズマ、火炎、レーザおよび他のリアクターをこれらの変形形態と見ることができる。粒子を高温にするか、あるいはある特定の温度に長時間置くかのいずれかで、金属前駆体は分解する。本発明の噴霧変換法を用いることにより、粒子に及ぼされる温度および時間を制御することができ、したがってまたカーボンに担持された金属粒子の結晶化度および分散を制御することもできる。

**【0067】**

エアロゾル発生速度と同様に、前駆体小滴の発生の仕方は最終の電極触媒粉末の特性に重要な影響を及ぼす。発生器により決まる特性には、粒子径および粒子（小滴）径分布（PSD）の広がりならびに特定の流体の霧化速度が含まれる。極端な場合には、ある発生器では、適度の粒子の添加によってさえあるいは高粘度のために、流体を霧化することができない。

**【0068】**

カーボンのような懸濁微粒子を含む供給の流れを霧化するためにいくつかの霧化方法が存在し、それぞれ利点と不利な点を有する。そのような方法には、超音波トランスデューサ（普通は1～3MHzの振動数）、超音波ノズル（10～150KHz）、二流体ノズル；および圧力霧化器、ならびに当技術分野で知られている他の方法。



(29)

## 【0069】

一実施形態において、流体中に多数の圧電体を並べて配置することに基づいて、浸漬超音波トランスデューサのスケールアップを行なうことができる。より大きな容量のノズルを選択するか、あるいは並列にして用いられるユニットの数を増やすかのいずれかにより、ノズルシステムのスケールアップを実施することができる。通常、ノズルでつくられる粒子は超音波霧化器でつくられるものより大きい。粒径はまたガス流量にも依存する。一定の流体の流量では、空気流を増加させると粒径は小さくなり、空気流の減少は粒径を大きくする。液体あるいは空気流の流量を変えないで粒径を変えるのは困難である。しかし、二流体ノズルは超音波霧化器よりも時間あたりより大容積の液体を処理することができる。

## 【0070】

浸漬超音波トランスデューサで流体を霧化するのに、2通りの基本的ディスク形状、平面状および点状ソースを用いることができる。平面状ソース形状では、液体の薄いフィルムが振動表面上に広がっており、振動数、流体の粘度、表面張力および密度を含むいくつかの物理的性質により決まるノードで定常波が発生する。点状ソース形状では、超音波エネルギーをソース表面上のある距離の点に集中させているので、より深い流体レベルで用いることができる。このエネルギーの集中はそこからエアロゾルが生成する円錐形の噴出源 (fountain) を作り出す。小滴は噴出源の表面上に形成される定常波の先端において、キャビテーション (cavitation) プロセスにより形成される。キャリアガスが噴出源を吹き抜け、エアロゾルはガスに同伴され、粒径分離装置 (インパクタ (impactor)) あるいはリアクター (炉) などの別の操作ユニットへと送られる。通常、ディスクタイプトランスデューサは超音波ノズルより高振動数で作動させ、より中央粒径が小さい粒子をつくることができる。しかし、これらのタイプの霧化器は高粘度流体あるいは粒子添加量が多い流体を霧化することが困難である。浸漬超音波トランスデューサリアクターシステムがコダスら (Kodas et al.) の米国特許第 6, 103, 393 号に示されており、この特許の全体を参照により本明細書に援用する。

## 【0071】

(30)

超音波噴霧ノズルは単一あるいは二流体ノズルを凌ぐいくつかの利点を有する。主な利点はノズルを出て行く噴霧の速度が小さいこと、および関連するガスの流れがないことである。超音波ノズルは流体を霧化するのに高振動数のエネルギーを用いる。高振動数の振動は圧電トランスデューサ結晶によりノズルの中央で発生している。トランスデューサがエネルギーを注入する点は、生じる側方変位が最小であるノードである。ノズルの端部は4分の1波長の点で、これはアンチノードである。このアンチノードでは側方変位が最大である。ノズルの出口端部は入口端部よりずっと小さい。側方変位はアンチノードにある材料の相対質量に比例する。ノズルの霧化端部はノズルの後方のハウジングよりずっと小さいので、振動は霧化端部で増幅される。システムを様々な生産能力に拡大縮小できるように、様々なオリフィス寸法およびオリフィス径のノズルが市販されている。一般に高振動数ノズルは物理的により小さく、より小さな小滴をつくり、低振動数で作動するノズルより流れの容量が小さい。拡大縮小についてのこのシステムの欠点は、ノズルの径を大きくすると粒径が大きくなるということである。もし特定の粒径が必要であれば、そのときノズルあたりの最大の生産速度が設定される。望ましい生産がそのノズルの最大の生産速度を超えている場合、望ましい生産速度を達成するためには、別のノズルあるいは生産ユニット一式が必要となるであろう。

**【0072】**

霧化表面の形状が噴霧パターンの形と広がり定める。円錐形、マイクロスプレ形、フラット形を含むいくつかのタイプの霧化ノズル表面形状が市販されている。円錐形霧化表面は最大の霧化能力をもたらし、大きな噴霧エンベロープを与える。フラット霧化表面は円錐形とほとんど同じ量の流れをもたすが、噴霧全体の径が限られている。マイクロスプレ霧化表面は、非常に流量が小さく、細い噴霧パターンが必要な用途向けである。これらのノズルは、小滴に伴うガスの流れが最少であることを必要とする構成にとって好ましい。

**【0073】**

本発明による噴霧変換での製造にしばしば用いられる微粒子カーボン懸濁液は霧化に関していくつかの問題を生じる。浸漬超音波霧化器は発生チャンバを通し

(31)

て懸濁液を再循環し、懸濁液は時間が経つと濃くなる。さらに、ある割合の液体は懸濁コロイドを含まないで霧化する。浸漬超音波トランスデューサを用いる場合に遭遇する別の問題は、時間が経つと起こる粒子によるトランスデューサディスクのコーティングである。最後に、カーボン懸濁液からの発生速度は浸漬超音波トランスデューサでは非常に遅い。これは少なくとも部分的には、懸濁粒子により吸収または反射されるエネルギーに原因がある。

**【0074】**

浸漬超音波トランスデューサは、微粒子カーボン含量が少ない前駆体組成物に好ましく、例えば最終の電極触媒中にカーボンが40wt%より少なく、より好ましくは20wt%より少なく、またより一層好ましくは10wt%より少ない。それらはまた、微粒子前駆体ではなく溶解した前駆体から形成されるいかなる材料生成物にも好ましい。

**【0075】**

発明者等らは、本発明に従ってPt/C電極触媒を製造するために、超音波噴霧ノズルおよび浸漬超音波トランスデューサの双方を用いてきた。触媒を形成するために用いられたリアクターの条件（温度および滞留時間）は本質的に同一であった。2つの手法を用いてつくられた触媒は類似の物理的特性と電気化学的活性をもっていた。超音波噴霧ノズルトランスデューサを用いた場合の収率は、大きな小滴径と降下の結果としての壁面での損失のために、理論的な生成速度の通常40%～60%であった。最小の粒径を与える超音波ノズル（ソノーテック（Sono-Tek）が市販）（120KHz）を利用し、1時間あたり1～2グラムの範囲の生成速度が得られた。このノズルでより大きな霧化速度は可能であるが、ノズルを通しての液体の流量を増やすことは、水平管状高温壁面リアクターでの生成速度を増加させない。追加の材料は炉管上に付着することになるだけである。

**【0076】**

ノズルでつくられたエアロゾルをキャリアガスの流れに導入するためのいくつかの構成が、水平管状高温壁面炉で試験された。プロセスの収率は、入口の幾何構造、キャリアガスの流量、および前駆体の流量を変えることにより、理論生成

(32)

速度の40%から60%へと改良された。損失の大部分はエアロゾルを炉に導入する際に発生する。対照的に、9個のトランスデューサを有する浸漬超音波システムは1時間あたりたった約1~0.4グラムの生成速度しかなかった。前記生成速度は、通常1時間あたり10グラムである、溶解した前駆体から誘導される金属単体の同一の9個のトランスデューサシステムでの生成速度と比較することができる。金属カーボン前駆体組成物での小さい生成速度は、浸漬超音波装置ではカーボン懸濁液の霧化がうまくいかないことによる。

**【0077】**

二流体ノズルはエアロゾル噴霧をおこなう通常的手段であり、多くの工業的用途に、典型的には噴霧乾燥プロセスと共に、用いられている。低速の液体の流れが高速のガスの流れと出会うときに発生する大きな剪断力が霧化をおこなう。この相互作用の直接の結果は、エアロゾルの粒径特性がガスの流量に依存するということである。したがって、粒子の特性はキャリアガスの流量と無関係ではありえない。生成ゾーンから出て行くときの粒子の速度はかなり大きい可能性があり、このため衝突による望ましくない、粒子の損失が生じることがある。エアロゾルはまた特徴的なパターン、通常は円錐形でノズルを出て行き、このことのために、システムの壁面での望ましくない損失を防ぐようにリアクターの大きさがある最小値より大きいことが必要とされることがある。

**【0078】**

二流体ノズルは図2に示されている。この二流体ノズル100は液体前駆体をチャンバに導くための中央開口部102を含む。外側の2つの開口部104および106は、液体前駆体が中央開口部102から噴霧されるとき、空気もしくは別のガスのジェットを液体前駆体の流れに向けて導く。霧化は、低速の液体の流れが高速のガスの流れと出会うときに発生する大きな剪断力により達成される。エアロゾルの粒径特性はガスの流量に依存する。

**【0079】**

したがって、電極触媒製造では、噴霧変換プロセスのための様々な霧化技術が可能であり、異なる供給の流れと生成物のためには異なる技術が好ましい。

水平高温壁面管状リアクターは望ましい温度にガスの流れを加熱できる。エネ

(33)

ルギーは、リアクター壁面での境界温度を一定に保つことによりシステムに伝えられ、ガスの最高温度は壁面温度である。高温壁面リアクター内の熱移動はガス全体を通して起こるはずである。水平高温リアクター内で自然に発生する浮力はこの移動を助ける。この混合はまたガスの流れの半径方向の均一性を向上させる助けとなる。ガスの受動的もしくは能動的混合はまた熱移動を増加させる助けとなる。

**【0080】**

滞留時間をわずかに変更することにより、入ってくる流れの最大の温度および加熱速度を独立して制御することができる。多ゾーンの炉を用いて、入ってくる流れの加熱速度を制御することができる。

**【0081】**

本発明による、水平高温壁面リアクターの好ましい使用は、粒径が約5ミクロンより小さい生成物粒子（二次構造体）をつくることであり、この場合粒子の降下は重要な損失の原因ではない。不利な点は浸漬超音波霧化では微粒子カーボンをうまく霧化できないことである。この理由で、この手法はカーボン含量が少ないことに対応して金属の担持量が多い生成物で好ましく、この場合霧化は経済的な製造を可能にするのに十分である。

**【0082】**

一実施形態において、カーボンの添加量が非常に少ない場合、浸漬超音波トランスデューサと共に水平高温壁面リアクターを用いることができる。別の実施形態においては、二流体ノズル霧化器と共に水平高温壁面リアクターを用いることができる。この手法は5ミクロンより粒径が小さい生成物に対して、また微粒子カーボンを霧化することができるので、高レベルのカーボンを含む供給の流れに対して好ましい。5ミクロンより小さい粒子に対するこの手法の主な不都合は、エアロゾルが希薄であること（ガスの体積あたりの生成物量が少ない）であり、この手法を費用のかかる粉末製造方法にしている。

**【0083】**

超音波ノズル（ホーン）霧化技術と共に水平高温壁面リアクターを用いることができる。この手法は微粒子カーボンの霧化が可能である。主な不都合は、リア

(34)

クターの壁面および他の表面での材料の損失に繋がる大きな小滴径であり、この手法を費用のかかる粉末製造方法にしている。

**【0084】**

噴霧乾燥機で構成される噴霧変換プロセスは、本発明による電極触媒の大量生産の好ましい方法である。しかし、ほとんどの噴霧乾燥機では、最高の入口温度が通常約 316°C (600°F) までに制限されているので、白金の還元に必要な高温を得ることができない。したがって、電極触媒の製造にこのような噴霧変換システムを用いることは、本発明の前には提案されていなかった。

**【0085】**

噴霧乾燥機で有用な霧化器には、単一流体および二流体ノズルおよび回転円盤霧化器が含まれる。本発明の、微粒子カーボン含有前駆体を噴霧乾燥するための好ましい方法は、二流体ノズルである。回転円盤霧化器は端部に乾燥材料が溜り、頻繁な掃除と断続的な作業が必要である。単一流体ノズルを用いることはできるが、同一の粒径分布を得るためにはより大きな液体流量を必要とする。

**【0086】**

本発明による、有用な並流噴霧乾燥機が図 3 に示されている。噴霧乾燥機 200 は、乾燥チャンバ 204 に液体前駆体を送るための前駆体供給ライン 202 および供給液体を霧化するための霧化ガスライン 203 を含む。液体前駆体は、図 2 に示される二流体ノズルなどの噴霧ノズル 206 を介して小滴に分散する。乾燥空気が高温ガス入口 208 を介してチャンバ 204 の最上部に導入される。小滴は乾燥されサイクロン 212 に捕集される。

**【0087】**

噴霧乾燥機の基本構成要素についての前記の説明において、噴霧乾燥中に前駆体混合物は実際に化学的変換を受けるということに注意すべきである。例えば、過マンガン酸カリウムなどのマンガン前駆体は酸化マンガンに変換される。酸化マンガンの最終的な相と酸化状態は得られた粉末の電極触媒的活性にとって決定的に重要である。反応温度および前駆体組成の僅かな変更により、電極触媒活性が異なる粉末が得られるということがありうる。

**【0088】**

(35)

高品質の電極触媒を得るために、比較的低い変換温度を用いることができるということが、本発明によって、有利に見出された。反応温度は約 400℃以下であることが好ましく、より好ましくは 300℃以下、またより一層好ましくは 250℃以下である。さらに、反応温度は少なくとも約 100℃であることが好ましく、好ましくは少なくとも約 150℃である。400℃を超えて反応温度を上げると、粉末上に残存していて酸化物活性サイトを毒する可能性がある過剰の界面活性剤を除去することができる。しかし、これは、前駆体溶液中の界面活性剤の量が、たとえあっても少なければ、通常必要ではない。

**【0089】**

噴霧乾燥機には一般的な種類として、並流および混合流の 2 つがある。並流噴霧乾燥機では高温ガスがユニットの最上部から導入され、小滴を二流体ノズルで発生させる。並流乾燥機で粒子が曝される温度は高くても出口の温度である。出口温度は、いくつかの設計ではより高温が可能であるが、通常約 200℃に制限されている。さらに、粒子は時間-温度曲線の最初に最も低い温度に、そして最後に最も高温に接するので、前駆体の表面拡散および凝集の可能性が大きく、したがって前駆体の分解は、良好に分散された前駆体の分解に比べてより困難である。

**【0090】**

より好ましい噴霧変換システムは混合流噴霧乾燥機の配置に基づいている。混合流システムは高温ガスをユニットの最上部から導入し、前駆体小滴は上向きの噴出源で底部近くで発生する。このことにより、粒子はユニットの最上部に追いやられ、次にガスと共に落下しまた下に流れて戻るので、並流構成に比べて粒子の滞留時間が長くなる。粒子が接する温度は並流噴霧乾燥機に比べてより高い。たいいていの噴霧乾燥機は、用いられるいくつかの前駆体の塩の変換に必要なより高い温度に到達することができないので、このことは重要である。

**【0091】**

これらの条件は、白金もしくは白金合金の少ない、例えばカーボン上に 50 wt %までの Pt もしくは Pt 系の合金を担持するような電極触媒の合成にとって有利である。混合流噴霧乾燥機では、到達温度は Pt 系前駆体が分解するのに十

(36)

分な高温であることが可能である（例えば、 $250^{\circ}\text{C}$ と $300^{\circ}\text{C}$ の間）。これらの噴霧乾燥機では最高温度は入口温度であり、出口温度は入口温度の半分より低い。したがって、電極触媒粒子は比較的短時間に最高温度に達し、このため重大な前駆体の内部移動（migration）あるいは表面拡散は不可能である。この高温への急上昇は金属あるいは金属酸化物前駆体の素早い変換を可能にし、続いて、最高温度に達した後噴霧乾燥機の温度は急速に低下するので、「準急冷（pseudo quench）」が起こる。このように、「急上昇（spike）」に似た温度プロファイルは、カーボンなどの電極触媒担体表面で、よく分散した金属もしくは金属酸化物クラスタが生成するのに有利である。これは様々な担体上に担持された金属もしくは金属酸化物触媒の他の組合せでもまた好ましい。

#### 【0092】

本発明の別の実施形態によれば、ハイブリッド垂直高温壁面／高温ガス管状リアクターを用いることができる。浸漬超音波トランスデューサディスクで生成した粉体の場合、この方式で生成したミクロンサイズの粒子の沈降速度が小さいために、粒子の降下は問題にならない。しかし、カーボンコロイドカーボン溶液のように、全ての液体前駆体が超音波トランスデューサディスクを用いてうまく霧化されるわけではない。したがって、超音波噴霧ノズル、あるいは二流体ノズルなどの異なる霧化技術が好ましく、これらは約 $5\sim 10$ ミクロンより大きい粒径のより大きい小滴を生成する傾向がある。これは降下損失を避けるために前記の垂直システムが必要である。

#### 【0093】

ハイブリッド垂直システムは、図4に示されており、高温壁面システムと、全生産量を増加させるより大きな小滴をつくるためのより大きなノズルと共に高温空気導入を用いる大容量乾燥システムとの両方の利点を利用する。好ましいシステムはまた半径方向の寸法が標準的な水平システムよりも大きい。適当な出力（通常、熱力学的な要請の3倍）のより長い炉が適切な時間－温度履歴を確実にするために必要とされる。このシステムは、多くの分子性前駆体を分解するために、優先的に、十分な高温（ $700^{\circ}\text{C}$ まで）で使用される。高温耐性ステンレス



(37)

チールが好ましい反応管である。水冷式の高温ガスケットが好ましい。高温乾燥／反応が起こったら、クラスタの成長を最少にするために粉末の捕集が行われる前に、素早く冷却もしくは急冷することが好ましい。別の好ましい態様は、乾燥／反応手段として、高温壁面とは独立に、高温ガス（700℃まで）を使えることである。この高温ガスは、還元性から酸化性まで、望ましいあらゆるタイプの雰囲気を提供できる。

#### 【0094】

図4を参照すると、並流噴霧乾燥機と同様に、ノズル402がシステムの最上部に前駆体を送り込む。キャリアガスは、約700℃から1000℃までの制御された温度に予め加熱され、次にシステムの最上部に、ノズル402のすぐ下の円柱形分散体404を介して導入される。次に高温キャリアガスおよび小滴は、壁面温度を制御できる垂直な高温壁面リアクター管406を通して流下する。それが乾燥され変換された後、次に粉末は冷却されサイクロンもしくはバグフィルタ408に捕集される。この構成では、水平システムと比較した場合に損失が減っていることと共に、より大きな小滴（より大きな沈降速度を有する）の生成を許容することにより、生成速度が他の全ての噴霧変換システムに比べて増加している。このシステムは他の技術を用いると水平システムより1桁大きい生成速度をもたらす。垂直システムの別の利点は、エアロゾルの時間－温度履歴を実際上どのような有用なプロフィールにも合わせられることである。

#### 【0095】

このハイブリッドシステムは3つのモードで運転可能である。第1は高温壁面管状リアクターとしてである。第2は噴霧乾燥機に似る並流流れ高温ガス乾燥である。第3のモードは高温壁面と高温ガスを用いる。望ましい粒子温度を維持するために、炉の前もしくは後で、高温または低温ガスの流れを導入することができる。

#### 【0096】

ハイブリッドシステムでの3タイプのノズルを用いての運転を比較した：大容量25kHzノズル（最大12.5Lph）、円錐形噴霧パターン；中容量48kHzノズル（最大4.5Lph）、フラット円柱状噴霧パターン；および低容

(38)

量 120 kHz ノズル (最大 1.3 Lph)、円錐形噴霧パターン。

#### 【0097】

先端が円錐形のノズルの噴霧パターンは管状システムでは広がりすぎ、また低振動数超音波ノズルは、十分な時間内に乾燥させるには大きすぎる小滴を生成する。中および大容量のノズルは (より低い振動数) 液体の処理量を減らしても完全に蒸発させるためには大きすぎる小滴を生成した。小さな 120 kHz ノズルを用いて、最高のガスおよび壁面温度で、0.8 Lph より少ない液体流量で、完全な液体の蒸発を達成することができた。したがって、好ましい一実施形態においては、フラットな高振動数超音波ノズルが用いられる。このタイプのノズルはかなり狭いモノモーダル (monomodal) 粒径分布および比較的小さな小滴をつくり、これは蒸発し変換して電気触媒となる。

#### 【0098】

最大の前駆体液体の流量は、蒸発の程度を調査することによって決定された。同様の粒径の他のシステムとは対照的に、ハイブリッドリアクター炉は、ノズルとその後の小滴の粒径とに応じて、水に懸濁した 5 重量%のカーボンを最高で 700 g/hr 乾燥および変換することができる。

#### 【0099】

ここで記述する結果は、水性の 5 重量% SHAWINIGAN BLACK 溶液で実施された。ホットキャリアガスと 600°C のリアクター壁の温度での運転により、最高で 100 m<sup>2</sup>/g の表面積を有する粒子が生成され、一方、リアクター壁の温度を 400°C まで下げると、表面積は、約 55 m<sup>2</sup>/g まで小さくなった。リアクター壁の温度を、さらに 200°C まで下げると、約 35 m<sup>2</sup>/g の表面積が生成された。

#### 【0100】

ホットキャリアガスを有し、かつ、サイクロンに収集された、400°C の垂直システム上で処理されたカーボンは、36.5 m<sup>2</sup>/g の表面積を有していたが、一方、ホットキャリアガスを有し、かつ、後サイクロンフィルタバッグに収集された、400°C で生成されたカーボンは、72.0 m<sup>2</sup>/g の表面積を有していた。この観測は、サイクロン収集と後サイクロンフィルタバッグ収集の異なる

(39)

収集効率が、異なる表面積を有する粉末に対して存在することを示す。さらに、円錐ノズルでは、ガス導入スクリーンとリアクター管壁によって少量を奪われる。

#### 【0101】

したがって、本発明による電極触媒粒子の製造における第1工程は、粒子の液体前駆体を形成することである。担持された電極触媒粉末の場合、液体前駆体は、活性種と担体相の両方の前駆体を含む。前駆体を適切に選択することにより、よく制御された化学的特性と物理的特性を有する粒子を生成することが可能になる。

#### 【0102】

本発明による金属カーボン複合電極触媒粒子を生成するために、前駆体溶液は、少なくとも1つの金属前駆体を含む。金属前駆体は、液相または固相の物質とすることが可能である。金属前駆体は、塩など、液体供給物の液体溶媒に溶解した含金属化合物であることが好ましい。例えば、前駆体溶液は、金属の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、水酸化物、またはカルボキシレートを含むことができる。しかし、塩化物の塩は、時間の経過に伴い、有害な触媒特性をもたらす可能性がある。金属前駆体は、加熱されて、金属状態に変換され、本発明の電極触媒粒子を形成するとき、1つまたは複数の化学反応を受ける。塩化水素酸を追加することなどによって、前駆体溶液を酸性にして、溶解度を上げることが望ましい可能性がある。

#### 【0103】

本発明の一実施形態による好ましい触媒活性化金属は、白金 (Pt) である。本発明による白金金属の好ましい前駆体には、クロロ白金酸 ( $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ )、テトラアミン白金 (II) 硝酸塩 ( $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ )、およびヒドロキソ白金酸 ( $H_2Pt(OH)_6$ ) が含まれる。他の白金前駆体には、Pt 硝酸塩、Pt アミン硝酸塩、 $Na_2PtCl_4$  などが含まれる。クロロ白金酸は、水に可溶であり、溶液は、低粘性を維持するのが有利である。 $H_2Pt(OH)_6$  は、比較的低温で白金金属に変換するので、有利である。

#### 【0104】

(40)

本発明の他の実施形態によれば、パラジウムは、触媒活性金属として好ましい。パラジウム前駆体は、パラジウム (I I) 塩化物 ( $\text{PdCl}_2$ )、パラジウム (I I) 硝酸塩 ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ )、 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ 、または  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  など、無機質の Pd 塩を含む。Pd ( $\text{NH}_3$ ) $_4\text{Cl}_2$  または Pd ( $\text{NH}_3$ ) $_2(\text{OH})_2$  などの複雑な Pd 塩、Pd カルボキシレートなども、有用である。

## 【0105】

銀 (Ag) も、触媒活性金属として有用である。銀には、Ag 硝酸塩アンミン錯体 (Ag-nitrate ammine complex)、Ag-カルボキシレート、および Ag-オキサレートを含む、無機塩が使用される。炭酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )、硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ )、および酢酸銀 ( $\text{AgOOCCH}_3$ ) が、特に好ましい。

## 【0106】

他の有用な触媒活性金属には、オスmium (Os) と銅 (Cu) がある。オスmiumには、 $\text{OsCl}_3$  などの無機塩を使用することができる。銅には、酢酸銅 (I I) ( $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ )、塩化銅 (I I) ( $\text{CuCl}_2$ )、硝酸銅 (I I) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、過塩素酸銅 (I I) ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ )、および銅カルボキシレートを使用することができる。

## 【0107】

担持された金属酸化物および担持されていない金属酸化物を含めて、金属酸化物を含んでいる電極触媒粉末を生成するには、金属酸化物の前駆体が、前駆体溶液に含まれていなければならない。Au、Ag、Pt、Pd、Ni、Co、Rh、Ru、Fe、Mn、Cr、Mo、Re、W、Ta、Nb、V、Hf、Zr、Ti、または Al の酸化物を含めて、金属酸化物には、硝酸塩、塩化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、リン酸塩、カルボキシレート、オキシレート、および炭酸塩を含む無機塩を、前駆体として使用することができる。金属の酸化物は、最終粉末の金属酸化物に対する前駆体としても使用することができる。

## 【0108】

特に好ましい金属酸化物には、クロム酸化物として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、Cr カルボキシレート、およびシュウ酸クロム；マンガン酸化物として  $\text{KMnO}_4$ 、Mn

(41)

硝酸塩、Mn アセテート、Mn カルボキシレート、Mn アルコシキド、および  $MnO_2$  ; タングステン酸化物として  $Na_2WO_4$  と  $W_2O_3$  ; モリブデン酸化物として  $K_2MoO_4$  と  $MoO_2$  ; コバルト酸化物として Co アミン錯体、Co カルボキシレート、および酸化コバルト ; ニッケル酸化物として Ni アミン錯体、Ni カルボキシレート、および酸化ニッケル ; および、銅酸化物として、Cu アミン錯体、Cu カルボキシレート、および酸化銅が含まれる。

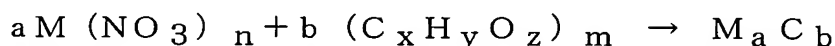
## 【0109】

本発明の好ましい実施形態によれば、金属または金属酸化物の前駆体は、陽イオン前駆体である。陽イオン前駆体は、金属（例えば白金）が、前駆体塩の陽イオン化学種の一部である、前駆体である。例えば、白金金属の好ましい陽イオン前駆体は、テトラアミン白金 (II) 硝酸塩 (tetraamine platinum (II) nitrate) である。

## 【0110】

カーボン担体相を有する複合体粉末を生成するために、前駆体溶液は、少なくとも1つのカーボン前駆体も含む。カーボン前駆体は、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸、およびトリメリト酸などのカルボン酸、安息香酸、ポリカルボン酸、またはナフトエ酸などの多核カルボン酸、あるいは多核ポリカルボン酸などの有機前駆体とすることができる。有機前駆体は、次式のような機構によって、反応することができる。

## 【0111】



液体有機カーボン前駆体を使用することにより、通常、アモルファスカーボンが得られる。これは、ほとんどの電極触媒の応用には望ましくない。カーボン担体前駆体は、懸濁カーボン粒子の分散であることが好ましい。カーボン粒子は、懸濁を安定にする界面活性剤などの添加剤で、水に懸濁することができる。前駆体として使用されるカーボン粒子は、二次担体相を構成する一次粒子である。

## 【0112】

一次カーボン前駆体粒子は、少なくとも約  $20 m^2/g$ 、より好ましくは少なくとも約  $80 m^2/g$ 、さらにより好ましくは少なくとも約  $250 m^2/g$ 、お

(42)

よび最も好ましくは少なくとも約  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 表面積を有することが好ましい。微粒子カーボン前駆体の表面積は、複合電極触媒粉末の表面積に大きく影響し、したがって、複合体粉末の電極触媒活性に大きく影響する。

**【0113】**

微粒子カーボンは、液体前駆体から生成された小滴に分散および懸濁するように十分小さい。一実施形態によれば、微粒子カーボンは、約 10 から約 100 ナノメートル、より好ましくは約 20 から約 60 ナノメートルの平均粒径を有することが好ましい。しかし、最高で約 25 マイクロメートルの粒径を有するカーボン微粒子も、使用することができる。カーボンは、結晶（グラファイト）、アモルファス、または異なるカーボンのタイプの組合せとすることができる。また、粒子は、アモルファスの表面を有するグラファイトの核、またはグラファイトの表面を有するアモルファスの核を有することもできる。

**【0114】**

二次担体構造を形成する一次粒子の表面の特性は、変更することができる。最終粒子を形成する処理前の表面は、前駆体液体内に前駆体粒子を分散させることが可能である。二次構造を形成する処理後、表面が、制御された表面化学作用を有することが好ましい。酸化されたカーボンの表面は、表面をより親水性にする水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、および他の官能基を提示することができる。還元されたカーボン表面は、疎水性を促進する水素で終わる。表面化学作用を選択する能力により、表面の疎水性を調整することが可能になり、これにより、付着した粒子の床内の疎水性に傾斜を生成することが可能になる。また、より高い表面積に対応する、酸化されたカーボン表面は、マイクロエッチングされる傾向があるが、一方、還元されたカーボン表面は、より低い表面積を有する。酸化カーボン表面は、表面の化学作用をさらに調整するために、酸素を含んでいる様々な基を表面に結合することを可能にする様々な薬剤との反応によって、誘導体とすることができる。これにより、無機、有機、金属有機、または有機金属の化合物を表面に追加することが可能になる。

**【0115】**

分散カーボンの簡便な供給源の中で、分散カーボンブラックなど、水性媒体の

(43)

微細なカーボン粒子の懸濁液である、カーボンをベースとする滑剤が市販されている。高い化学純度と良好な電気導電性を有するアセチレンカーボンプラックが特に好ましい。市販されているそのようなカーボン懸濁液の例は、GRAFO 1322 (フックスルブリカント社 (Fuchs Lubricant, Co.) [米国イリノイ州ハーベ (Harvey) 所在]) である。これは、約 30 ナノメートルの平均粒径と、約  $254 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積とを有する、VULCAN (登録商標) XC-72 カーボンプラック (カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレータ (Alpharetta) 所在]) の懸濁液である。また、BLACK PEARLS (登録商標) 2000 (カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレータ (Alpharetta) 所在]) と KETJENBLACK (登録商標) (アクゾノベル社 (Akzo Nobel, Ltd.) [オランダアーメルスフォールト (Amersfoort) 所在]) も好ましい。このそれぞれは、約 1300 から 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  の特定の表面積を有するカーボンを含む。カーボン材料の他の好ましいクラスは、ある程度の触媒活性を有する活性炭である。例には、約 20 マイクロメートルの平均粒径と約  $820 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積とを有する、NORIT NK (カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレータ (Alpharetta) 所在]) と、PWX (カルゴンカーボン社 (Calgon Carbon Corp.) [米国ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) 所在]) がある。

#### 【0116】

前駆体は、上記で議論したように、いくつかの方法によって、噴霧処理のためにエアロゾル内に形成することができる。前駆体溶液のカーボンの固体担持 (loading)、エアロゾル生成に逆効果を及ぼすほど高くあるべきではない。

#### 【0117】

安定な前駆体懸濁液 (カーボン分散および金属塩) は、均質な供給原料を保証するために必要である。不安定な前駆体は、処理中に、供給リザーバに沈殿し、組成を変化させる小滴となり、最終的には、触媒粉末の特性に影響を与える。この場合、動作の好ましいモードは、金属、金属酸化物、または他の触媒活性物質

(44)

の分子前駆体を有するカーボン粒子の懸濁液が、粒子が沈殿しないように攪拌されたものである。

**【0118】**

例えば、ブレードグラインダまたは他のタイプ的高速ブレードミルを使用することによって、カーボン粉末のより大きな凝集体を機械的に解離することが好ましい。したがって、カーボン粉末を水に分散させることは、1)すでに懸濁液に提供されていない場合、限定量の乾燥粉末を湿潤剤および柔軟界面活性剤と混合することによって、カーボンプラックパウダを湿潤する；2)当初の濃い懸濁液を、残りの水と水に希釈された塩基性界面活性剤で希釈する；3)超音波バスにおいて、液体懸濁液のソニフィケーションによって、二次凝集体を破壊する。

**【0119】**

過マンガン酸カリウム (potassium permanganate) など、金属または金属酸化物の活性種の前駆体は、二次凝集体を破壊する前に、別々に水に溶解し、適当量をカーボン懸濁液に追加することが好ましい。この方式で金属塩を追加することは、より大きな凝集体を破壊することを容易にすることが有利であり、混合により、粘性のより小さいスラリーが得られる。ソニフィケーション後、スラリーは、明瞭な沈降または成分の分離を起こさずに、数カ月間安定である。

**【0120】**

上述したリアクターシステムは、物質成分の前駆体が、1工程で乾燥および反応される噴霧処理には、通常使用されない。ナノメートル粒径の粒子は、担体表面上の分散の制御を維持しながら、他の粒子が存在する場合に生成するのが困難である。噴霧乾燥機または類似のデバイスにおいて前駆体を変換することは、本発明によれば可能であるが、その理由は、約400℃より高くない、好ましくは約300℃より高くない、さらにより好ましくは約250℃よりは高くない温度で分解する前駆体および添加剤を使用するからである。

**【0121】**

金属を形成する本発明によるそのような低反応温度で有用である低熱分解温度前駆体には、Ni、Ag、Pd、Pt、Rh、Sn、Cu、Au、Co、Ir、



(45)

Ru、およびOsなどの金属の、カルボキシレート、水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、金属有機錯体、アミン付加体、イソニトリル化合物、シッフ塩基錯体、ベータジケトネート、アルキル、ホスフィン錯体、亜リン酸エステル錯体、およびカルボニル錯体が含まれる。

### 【0122】

金属酸化物に対して、有用な低温前駆体には、Sc、Y、La、ランタニド、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、およびSnの、オキソ錯体、アルコキシド、アミド、カルボキシレート、水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、金属有機錯体、アミン付加体、イソニトリル化合物、シッフ塩基錯体、ベータジケトネート、アルキル、ホスフィン錯体、亜リン酸エステル錯体、およびカルボニル錯体がある。

### 【0123】

金属が、活性種相であるとき、低温での金属への還元を保証する添加剤を使用することができるのが有利である。この添加剤は、一般に、可溶性の還元剤であり、噴霧前または噴霧中に、溶解した錯体を還元することが可能である。還元剤は、室温では実質的には前駆体を還元せず、約100℃～400℃の高温で還元を行うのが好ましい。また、これらの還元剤は、水に安定であるべきであり、また、還元から形成されるあらゆる揮発性の化学種は、システムから除去することができるべきである。例には、ボラン、ボラン付加体（例えば、トリメチルアミンボラン、 $\text{BH}_3\text{NMe}_3$ ）、 $\text{SiH}(4-x)\text{R}_x$ （R＝有機基、アリール、アルキル、または官能基付きアルキル、あるいはアリール基、ポリエーテル、アルキルカルボキシレート）などのシラン誘導体、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{BH}_4$ 、 $\text{MBH}(3-x)\text{R}_x$ （R＝有機基、アリール、アルキル、または官能基付きアルキル、あるいはアルキル基、ポリエーテル、アルキルカルボキシレート）などのボロ水素化物が含まれる。他の還元剤には、アラン（alanes）または水素化スズがある。

### 【0124】

特に好ましい実施形態によれば、白金金属の還元剤は、第1アルコール（メタノールおよびエタノールなど）、第2アルコール（イソプロパノールなど）、第

(46)

3 アルコール（ブタノールなど）、ギ酸、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、およびヒドラジン塩からなるグループから選択される。例えば、ギ酸が存在する  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  の酸性溶液は、室温で安定であるが、約  $100^\circ\text{C}$  などの低反応温度では、Pt 金属に還元される。

## 【0125】

活性種相としての金属酸化物には、低温で金属酸化物に酸化されることを保証する添加剤も使用することができ、これは、一般に、可溶性の酸化剤であり、噴霧前または噴霧中に、溶解した錯体を酸化することが可能である。酸化剤は、室温で前駆体を金属酸化物に酸化するのではなく、約  $100^\circ\text{C}$ ～ $400^\circ\text{C}$  の高温で、還元を行うことが好ましい。これらの化学種も、水に安定であり、かつ、システムから除去することができる揮発性化学種を形成するはずである。例には、トリメチルアミン窒素酸化物 ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) などのアミン酸化物、硝酸、硫酸、および王水などの酸化鉍酸、カルボン酸、ホスフィン酸化物、過酸化水素、オゾン、または硫黄流化物などの酸化有機酸がある。

## 【0126】

前駆体溶液は、界面活性剤、湿潤剤、pH調整剤など、他の添加剤を含むことができる。しかし、前駆体の分散をうまく維持しながら、そのような添加剤の使用を最小限に抑えることが好ましい。過剰の界面活性剤、特に高分子量の界面活性剤は、電極触媒粒子の表面上に残り、完全に除去されない場合、触媒活性を低下させることがある。

## 【0127】

噴霧処理または噴霧熱分解は、有益な処理方法であるが、その理由は、粒子が、短時間で高温まで加熱されるからである。比較的高温であることにより、分子前駆体を最終的な好ましい相に変換することが達成されるが、短時間なので、ナノメートル粒径の活性相の凝集を生じることがある表面の拡散がほとんどないことが保証される。したがって、担体相は、うまく分散したナノメートル粒径の活性相の粒子で形成される。

## 【0128】

多くの応用では、電極触媒粉末と他の粉末は、しばしば、燃料電池または電池

(47)

など、デバイスの一部である他の物質と組み合わせられて、層内に形成される。これらの物質を付着する方法は、付着層の特性に大きな影響を及ぼす。次に、付着層の特性も、デバイスの性能に大きな影響を及ぼす。重要である層の特性には、平均の厚さ、空隙率、組成の一様性、他の相との界面の性質、層内における組成の傾斜に対する制御と、疎水性、親水性、湿潤性、および到達可能な表面積がある。

**【0129】**

本発明の電極触媒粉末は、ダスティング、電子写真堆積、または静電堆積など、乾燥粉末の直接付着を含むいくつかの異なる付着方法によって、デバイスの表面上または基板上に付着することができる。他の付着方法には、インクジェット印刷などの液体ビヒクル、シリンジ計量分配、トナー付着、スラリー付着、ペーストベースの方法、および電気泳動がある。これらの全ての付着方法において、本発明による粉末は、他の方法によって生成された粉末に対し、いくつかの利点を有する。例えば、小さく、球状の、粒径の分布が狭い粒子は、代替方法によって生成された粉末と比較して、より容易に液体ビヒクルに分散し、より長い期間分散したままであり、より滑らかでより微細な特徴を印刷することを可能にする。

**【0130】**

本発明による電極触媒粉末は、高い触媒活性を提示し、また、異なる特性を有する電極触媒粉末では有用でない方法によって、層内に形成することを可能にするモルフォロジーと微細構造を有する。高い触媒活性により、これらの物質のより薄い層が付着することが可能になるが、その理由は、還元された電極触媒の質量が、同じレベルの性能を達成するために必要なためである。しかし、層を印刷するプロセスでは、例えば、個々の粒子の空隙への到達など、粉末の性能の利点が、層において維持されることが重要である。

**【0131】**

本発明の粉末を付着させる1つの方式は、厚膜ペーストを使用することにより、粉末を基板に塗布することである。厚膜プロセスでは、機能微粒子相（例えば、カーボン複合体粉末）を含む粘性ペーストは、基板上にスクリーン印刷される。より具体的には、ステンレス鋼、ポリエステル、ナイロン、または同様の不活

(48)

性物質から製造された多孔質スクリーンは、延伸され、堅いフレームに取り付けられる。所定のパターンが、印刷するパターンに対応して、スクリーン上に形成される。例えば、UV感受性エマルジョンをスクリーンに加え、設計パターンのポジ画像またはネガ画像を介して露光することができる。次いで、スクリーンを現像して、パターン領域のエマルジョンの部分を除去する。

**【0132】**

次に、スクリーンは、スクリーン印刷デバイス上に固定され、厚膜ペーストが、スクリーンの上に堆積される。次いで、印刷される基板が、スクリーンの下に配置され、ペーストが、スクリーンを横切るスキージによって、スクリーンを通過して、基板上に押し出される。したがって、ペースト物質の軌跡および／またはパッドのパターンが、基板に移行する。次いで、ペーストが所定のパターンで加えられた基板に、乾燥処理とファイアリング処理を施して、ペーストを固化させ、基板に接着させる。

**【0133】**

厚膜ペーストは、複雑な化学作用を有し、一般に、機能相、結合剤相、および有機ビヒクル相を含む。機能相は、本発明の電極触媒粉末を含む。結合剤相は、例えば、カーボン、金属酸化物、またはガラスフリット粉末の混合物とすることができる。PbOをベースとするガラスが、結合剤として通常使用される。結合剤相の機能は、膜の焼結を制御し、機能相を基板に接着することを助け、および／または機能層の焼結を助けることである。反応化合物は、機能相を基板に接着することを促進するために、ペーストに含むこともできる。

**【0134】**

また、厚膜ペーストは、主な機能が、適切な流動性（流れの特性）をペーストに提供することである、溶媒、ポリマー、樹脂、および他の有機物の混合物である有機ビヒクル相も含む。液体溶媒は、成分を均一なペーストに混合することを助け、ペーストを基板に加えた際に、ほぼ蒸発する。通常、溶媒は、メタノール、エタノール、テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、脂肪族アルコール、エステル、アセトンなどの揮発性の液体である。他の有機ビヒクル化合物は、増粘剤（時々有機結合剤と呼ばれる）、安定剤、界面

(49)

活性剤、湿潤剤などを含むことができる。増粘剤は、十分な粘性をペーストに提供し、また、非ファイアリング状態において、結合剤として作用する。増粘剤の例には、エチルセルロース、ポリビニルアセテート、アクリル樹脂、セルロース樹脂などの樹脂、ポリエステル、ポリアミドなどがある。安定剤は、酸化と劣化を低減し、粘性を安定させ、または、ペーストの pH を調節する。例えば、トリエタノールアミンは、一般的な安定剤である。湿潤剤と界面活性剤は、厚膜ペーストの技術分野ではよく知られており、トリエタノールアミンおよびリン酸エステルを含むことができる。

**【0135】**

厚膜ペーストの様々な成分は、機能相がペースト中にうまく分散される、ほぼ均一な配合物を生成するように、望ましい比率で混合される。通常、厚膜ペーストは、本発明のカーボン複合体粉末を含めて、機能相を、約 60～85 重量パーセントなど、約 5～約 95 重量パーセント含む。

**【0136】**

厚膜ペーストの例は、米国特許第 4, 172, 733 号、第 3, 803, 708 号、第 4, 140, 817 号、および第 3, 816, 097 号に記載されており、これらの全ては、参照により、完全に本明細書に援用される。

**【0137】**

厚膜ペーストのいくつかの応用は、上述したように、標準的な厚膜技術を使用して達成することができるよりも、高い許容差を必要とする。その結果、いくつかの厚膜ペーストは、幅とピッチ（線の間の距離）が低減されている線および軌跡の構成を可能にする、光撮像機能（*photo-imaging capability*）を有する。このタイプのプロセスでは、光活性厚膜ペーストが、ほぼ上述したように、基板に塗布される。ペーストは、例えば、ポリビニルアルコールなど、架橋していない液体ビヒクルとすることができる。次いで、ペーストは乾燥され、パターン化したフォトリソグラフィを介して、紫外線に露光されて、ペーストの露光部分を重合する。次いで、ペーストは、現像されて、ペーストの必要でない部分が除去される。この技術により、より高密度の線と特徴を形成することが可能になる。以上の技術を本発明の複合体粉末と組み合わせることにより、

(50)

従来の粉末を使用する従来の技術と比較して、より高い解像度と許容差を有するデバイスを製造することが可能になる。

**【0138】**

さらに、マスクを通る紫外線の代わりに、レーザを使用することができる。レーザは、パターンの上を走査することができ、それにより、マスクの必要性の代わりとなる。レーザ光は、強度は十分に低く、軟化点より上のガラスまたはポリマーを加熱しない。次いで、ペーストの照射されていない領域を、パターンを残して、除去することができる。同様に、従来のペースト技術は、基板の加熱を使用して、ペーストからビヒクルを除去し、粒子を1つに熔融し、または、ある他の方式で、粒子を修飾させる。レーザを使用して、従来式に加えたペーストの層を局所的に加熱することができ、レーザは、パターンを形成するペースト層の上を走査する。レーザの加熱は、ペースト層に限定され、ペーストビヒクルを追い出し、認めうるほどには基板を加熱せずに、ペーストの粉末を加熱する。これにより、ガラスまたはさらにはポリマーの基板を損傷せずに、ペーストを使用して送達された粒子を加熱することが可能になる。

**【0139】**

本発明の一実施形態によれば、直接描画式デバイス（印刷方法など）を使用して、本発明の電極触媒粉末を含んでいる層を印刷することが有利である。印刷方法を使用して、電池または燃料電池などのエネルギーデバイスを構築することには、いくつかの利点がある。印刷方法により、圧延およびプレッシングなど現在の製造方法によって生成することができるものより、薄く、かつ、小さい特徴的な粒径を有する層を構成することが可能になる。層がより薄いことにより、質量と体積が小さくなり、したがって、電池の体積密度および重量密度が大きくなる。薄いデバイスは、一般的でないビヒクルに組み込むことができるか、または、電子デバイスに直接一体化して、コンパクトな自蔵動作システムとすることができる。

**【0140】**

また、より薄い層は、拡散距離が狭くなっているため、イオン、電子、およびガスなどの化学種をより迅速に輸送することを容易にすることもできる。これに

(51)

より、例えば、そうでない場合には、化学種の拡散が律速因子である、電池または燃料電池の性能を向上させることができる。これは、空気電極における  $O_2$  または水酸化物イオンの輸送が、律速することがあり得る、金属-空気電池の場合である。より短い拡散距離とより低い拡散障壁により、このタイプのデバイスのドレイン率はより高くなる。放電率も向上させることができる。

**【0141】**

また、印刷方法は、化学輸送と電気化学反応を容易にする、組成の調整された傾斜と層表面のモルフォロジーとを生じる界面と層組成の構築に対するよりよい制御を容易にすることができる。

**【0142】**

ある種の印刷方法は、複数の層を、性能とエネルギー密度の両方について利点を提供する複数の機能を有する単一層に組み合わせることが可能であるように、組み合わせた機能を有する特徴を構築することを容易にする。

**【0143】**

したがって、電極触媒粒子と、ポリマー修飾粒子などの他の粒子とは、本発明によれば、直接描画ツールを使用して付着させることができることが有利である。直接描画ツールを使用して付着させるために、粒子は、液体ビヒクルにおいて搬送されなければならない。粒子は、拡大された時間、液体ビヒクルによく分散しているべきであり、したがって、懸濁液が内部に配置されるカートリッジまたはリザーバは、長い貯蔵安定性を有することになる。いくつかの場合では、ほぼ完全に、高密度の粒子を適切に分散および懸濁させることができる。しかし、粒子化合物の密度に応じて、粒子が分散している液体と比較して高い密度を有し、かつ、約  $0.5 \mu m$  を超える粒径を有する粒子は、直接描画ツール、特にインクジェットデバイスを使用して付着させるのに十分な低い粘性を有する液体に懸濁させることができない。したがって、ほとんどの場合、粒子の見掛け密度は、理論上の密度より十分に小さくしなければならない。

**【0144】**

より具体的には、比較的大きな物理的粒径を維持しながら、懸濁液において、粒子のほぼ不偏の浮力を維持することが望ましい。浮力は、インクの安定性のた

(52)

めに必要であり、一方、粒径がより大きいことにより、有用な範囲内における、粘性などのインクの特性が維持される。すなわち、沈降速度は遅いが、粒子の粒径は十分に大きい粒子を提供することが望ましい。粒子の沈降速度は、粒子の見掛け密度 ( $\rho_S$ ) から液体の密度 ( $\rho_L$ ) を引いたものに比例する。微細粒子は、通常約  $1 \text{ g/cm}^3$  (すなわち、水の密度) である、液体の密度にほぼ等しい見掛け密度を有することが理想的である。酸化物などの化合物は、約 3 から約  $7 \text{ g/cm}^3$  の範囲の理論密度 ( $\rho_P$ ) を有するので、そのような粒子の見掛け密度は、理論密度の小さな割合であることが好ましい。一実施形態によれば、粒子は、粒子の理論密度の約 50 パーセントより大きくはない、より好ましくは理論密度の約 20 パーセントより大きくはない見掛け密度を有する。そのような粒子は、沈殿技術によって測定されたとき、小さな見掛け密度を有するが、光学技術によって測定されたときは、より大きな粒径を有する。

## 【0145】

電極触媒粉末、特にカーボンをベースとする電極触媒粉末の場合、高い空隙率、したがって、比較的低い粘性率を有するように設計される。これは、これらの粉末を、粘性が低く、粉末を担持性の高いインクに、懸濁させる助けとなる。

## 【0146】

いくつかの電極触媒形成は、比較的高密度の物質からなる可能性がある。本発明による微細粒子の低減された見掛け密度を獲得する 1 つの好ましい方法は、中空または多孔質のマイクロ構造 (またはその組合わせ) を有する粒子を生成することである。中空電極触媒粒子は、カーボン、金属または金属酸化物をベースとする物質を含む可能性があり、これらの物質の表面積は、比較的低い見掛け密度を維持することが望ましいために、高くなっている。すなわち、1 つの好ましい粒子のモルフォロジーは、内半径と外半径を有する高密度の殻からなる粒子である。殻は、高密度を有し、かつ、ほぼ不浸透性であることが好ましい。空気が、そのような中空粒子の内側を満たすと想定すると、不偏浮力に対する条件を表す式は、次のようになる。

## 【数 1】



(53)

$$r_2 = \left[ \sqrt[3]{\frac{\rho_p}{\rho_p - 1}} \right] r_1$$

上式で、 $r_2$  = 外半径

$r_1$  = 内径

$\rho_L = 1$  (水)

$\rho_P$  = 粒子の理論密度

である。

例えば、中空粒子が、 $2 \mu\text{m}$ の外半径 ( $4 \mu\text{m}$ の直径) と  $5 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する場合、最適の壁の厚さの平均は、粒子が、 $1 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する液体に不偏に浮遊するように、約  $0.15 \mu\text{m}$ である。1つの好ましい実施形態によれば、中空粒子は、粒子の直径の約10パーセントを超えない、より好ましくは粒子の直径の約5パーセントを超えない、平均の壁の厚さを有する。

#### 【0147】

望ましい範囲内で、見掛け密度を維持しながら、他の粒子モルフォロジーを使用することができることを理解されたい。例えば、電極触媒粒子は、理論密度より小さい見掛け密度を有する粒子が得られるように、十分な量の空隙率を有することができる。開 (表面) 空隙率も、液状媒体の表面張力により、液体が、表面の細孔に浸透することが可能でない場合、見掛け密度を小さくすることができる。

#### 【0148】

したがって、本発明による微細粒子は、液状媒体において、遅い沈降速度を有する。ストークスの法則による沈降速度は、次式のように定義される。

#### 【数2】

$$v = \frac{D_s^2 (\rho_s - \rho_l) g}{18\eta}$$

$D_{st}$  = ストークス直径

$\eta$  = 流体の粘性

$\rho_s$  = 粒子の見掛け密度

(54)

 $\rho_1$  = 液体の密度 $V$  = 沈降速度 $g$  = 重力による加速度

粒子の平均沈降速度は、懸濁液が、頻繁に混合することを必要とせずに、有用な貯蔵安定性を有するように、十分遅いことが好ましい。したがって、少なくとも約 50 重量パーセントなど、粒子の質量の大きな割合が、液体に混濁したままであることが好ましい。粒子は、同じ組成の理論的な高密粒子の 50 パーセントを超えない、より好ましくは 20 パーセントを超えない平均沈降速度を有することが好ましい。さらに、粒子は、沈殿後、混合などによって、完全に再分散させて、沈殿前に測定したものと同一粒径の分布を懸濁液において提供することができる。

**【0149】**

一実施形態では、電極触媒粒子は、液体における粉末の分散特性を向上させるために、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、親水性カーボン、他の金属酸化物、または表面改質剤／表面活性剤など、親水性の化合物を、そのような添加剤が粒子の電極触媒の特性に悪影響を与えない場合、含むことができる。親水性化合物は、粒子の表面の少なくとも部分上に見つけられることが好ましい。上記でより詳細に議論したように、本発明による粉末は、通常水蒸気の下で、噴霧変換技術を使用して、生成されることが好ましい。粒子の形成中に水蒸気が存在することにより、ヒドロキシル化した粒子表面を得ることができることが有利である。そのようなヒドロキシル化した表面は、粒子のさらなる親水性を提供し、粒子の分散を助け、および液体懸濁液における粒子の凝集体の数を低減する。

**【0150】**

本発明によれば、2つ以上のタイプの粒子を、直接描画ツールで、付着のために、単一の液体ビヒクルに分散させることができる。粒子は、軽く混合することによって、または、例えば超音波を使用することによって、液体ビヒクルに分散させることができる。インクジェットデバイスに使用するには、懸濁液の粘性は、約 30 センチポアズより大きくないことが好ましく、約 20 センチポアズより大きくないことがより好ましい。また、液体懸濁液の表面直力を制御することが

(55)

重要であり、表面張力は、インクジェットデバイスでは、約 20 から 25 dyne s/cm であることが好ましい。

**【0151】**

懸濁液における微細粒子の固体担持は、直接描画組成の粘性または他の必要な特性に逆効果を及ぼさずに、可能な限り高いことが好ましい。例えば、直接描画組成は、約 10 から約 50 重量パーセントなど、最高で約 75 重量パーセントの粒子担持量を有することができる。

**【0152】**

直接描画組成は、通常、水をベースとするが、他の溶媒または液体を使用することも可能である。そのような組成は、界面活性剤、分散剤、脱泡剤、キレート剤、湿潤剤などを含むが、これに限定されない、他の化学物質を含むことができる。

**【0153】**

より具体的には、インクジェット組成は、一般に、水とアルコールを含む。有機溶媒をベースとするシステムを使用することもでき、インクジェット印刷ヘッドは、しばしば、有機システムまたは水性システムに対して、調整される。界面活性剤も、粒子を懸濁液に維持するために使用される。湿潤剤としても知られている補助溶媒は、インクが固まりになって、インクジェットヘッドのオリフィスを詰まらせるのを防止するために使用される。殺虫剤も、時間の経過に伴う細菌の成長を防止するために、使用することができる。そのようなインクジェット液体ビヒクル組成の例は、マーティンら (Martin et al.) による米国特許第 5, 853, 470 号；サクリパントら (Sacripante et al.) による米国特許第 5, 679, 724 号；カールソンら (Carlson et al.) による米国特許第 5, 725, 647 号；ウィニックら (Winnik et al.) による米国特許第 4, 877, 451 号；ジョンソンら (Johnson et al.) による米国特許第 5, 837, 045 号；およびビーンら (Bean et al.) による米国特許第 5, 837, 041 号に開示されている。以上の U. S. 特許のそれぞれは、参照により、本明細書に完全に援用される。そのような添加剤の選択は、当業者には知られてい

(56)

る、組成の望ましい特性に基づく。微細粒子は、ミル、または、例えば超音波プロセッサを使用して、液体ビヒクルと混合される。

**【0154】**

本発明の一実施形態によれば、粒子が中へ分散される液体ビヒクルは、比較的低い分解温度を有する、金属前駆体など、可溶性の分子前駆体を含む。分子前駆体は、粉末と共付着することができ、次いで、粒子間のあらゆる間隙空間を満たす本質的に連続的な相を形成するように熱処理することができる、可溶性の無機化合物であることが好ましい。噴霧乾燥に関して本明細書で記述したものなど、低温分解前駆体を使用することができる。好ましいタイプの前駆体化合物は、アルファヒドロキシカルボキシレート（グリコレート）誘導体である。金属カルボキシレートは、金属化合物の形成に関して、この点についてしばしば有利である。分子前駆体は、付着している物質に特有な組成を有することを理解されたい。分子前駆体上の配位子は、実際の液体ビヒクルの界面活性剤として作用することができる。

**【0155】**

一実施形態では、分子前駆体は、粒子と本質的に同じ化合物を形成する。この実施形態では、液体ビヒクルの粒子は、分子前駆体に触媒作用を及ぼして、望ましい化合物を形成することができることが有利である。約300℃より低い分解温度を有する前駆体を追加することにより、ポリアミド、フルオロポリマー、エポキシラミネート、および他の基板を含む、ポリマー基板上に官能基の特徴を形成することが可能になる。これらの分子前駆体は、中空または多孔質の粒子と組み合わせられるときに特に有用であるが、その理由は、付着層を焼結したとき、より高い密度に寄与するからである。すなわち、最終的な層の一部は、粒子と、分子前駆体の一部に由来し、前駆体の一部は、粒子間の空間を満たし、それにより、最終構造の固体部分を増大する。

**【0156】**

また、液体ビヒクルは、粒子が付着した後、粒子をまとめて維持するキャリアを含むこともできる。そのような液体ビヒクルは、粒子が付着し、かつ、粒子が互いに接着するように焼結されないときに、有利である。また、液体ビヒクルは

(57)

、付着後、粒子がポリマー中に分散しているポリマー層をもたらすポリマーを含むこともできる。さらに、液体ビヒクルは、粒子の特性を変更するように、分散粒子と反応することができる分子種を含むこともできる。

**【0157】**

本発明による直接描画デポジション方法を、図5に概略的に示す。図5 (a)では、微細粉末1002は、微細粉末1002の分散を助ける水と様々な有機物とを含んでいる有機ビヒクル1004に分散している。直接描画ツール1006は、オリフィスを介して、基板1008上に、懸濁液を排出する。付着後、基板1008を熱処理して1010、有機物を含んでいる液体ビヒクル1004を除去し、微細粒子1002の薄い層を付着させる。

**【0158】**

図5 (b) に示した実施形態では、粒子1012は、水、有機物、および化合物または金属の少なくとも1つの分子前駆体を含む液体ビヒクル1014に分散している。粒子1012を含んでいる液体懸濁液と前駆体を含んでいる液体ビヒクル1014とは、直接描画ツール1016を使用して、基板1018上に付着される。付着後、基板1018を熱処理して1020、液体を除去し、前駆体をそれぞれの化合物または金属に変換する。結果として得られる層1022は、化合物または金属の膜を介して分散した粒子を含む。

**【0159】**

本明細書で使用するように、直接描画ツールは、ツールを表面と実質的に接触させずに、液体をオリフィスを介して表面に向けて排出することによって、液体または液体懸濁液を表面上に付着させるデバイスである。直接描画ツールは、印刷表面に対して、x-y 格子上で制御可能であることが好ましい（すなわち、基板およびデバイスのどちらかまたは両方を動かすことが可能である）。本発明による1つの好ましい直接描画ツールは、インクジェットデバイスである。直接描画ツールの他の例には、オームクラフト社 (Ohmcraft Inc.) [米国ニューヨーク州Honeoye Falls所在] から入手可能であるマイクロペン (商標、MICROPEN) ツールなどの自動シリンジ、および、最高で10,000点/時の速度で、200 $\mu$ mまでまたはそれより小さい線、点、お

(58)

よび領域を分散することができるドットライナ (DOTLINER (商品名) 分散システム (マンコープ (Mann Corp) [米国ペンシルバニア州ハンティンドンバレー (Huntingdon Valley) 所在]) がある。

**【0160】**

本発明によれば、直接描画ツールのオリフィスの直径を短くすることができる。これは、本明細書の上記で議論した粒子の特性の直接的な結果である。直径を短くすることにより、より微細な特徴を形成することが可能になる。

**【0161】**

本発明による1つの好ましい直接描画ツールは、インクジェットデバイスである。インクジェットデバイスは、インクの小滴を生成し、その小滴を表面に向けてることによって、動作する。インクジェット印刷は、本発明による微粒子懸濁液に適用したとき、化合物の制御した量を様々な基板に送達する手段である。

**【0162】**

インクジェットヘッドの位置は、インクの離散パターンを表面に加えることができるように、慎重に制御され、かつ、高度に自動化することができる。インクジェットプリンタは、1秒あたり1000滴またはそれ以上の速度で、印刷することができ、10cm/秒またはそれ以上、最高で約1000cm/秒の良好な解像度で、線形の特徴を印刷することができる。インクジェットヘッドによって生成された各滴は、表面に送達される約2から200ピコリットルの液体を含む。これらおよび他の理由により、インクジェットデバイスは、物質を表面上に付着させる高度に望ましい手段である。

**【0163】**

通常、インクジェットデバイスは、約50 $\mu$ mから75 $\mu$ mなど、約100 $\mu$ mより小さい直径を有する1つまたは複数のオリフィルを備えたインクジェットヘッドを含む。インクの小滴が生成され、オリフィスを介して、印刷されている表面に向けられる。インクジェットプリンタは、通常、圧電駆動システムを使用して、小滴を生成するが、他の変形形態も使用される。インクジェットデバイスは、例えば、コバヤシら (Kobayashi et al.) による米国特許第4,627,875号、およびライカ (Liker) による米国特許第5,3

(59)

29, 293号により詳細に記載されており、それぞれは、参照により、本明細書に完全に組み込まれている。しかし、そのようなデバイスは、主に、可溶性染料のインクを付着させるために使用されてきた。

**【0164】**

プリンタヘッドによって生成された小滴は、バルク流体の組成と同一であることが理想的である。しかし、粒子が大き過ぎて、チャンネルまたは搭載フィルタを通過することができない場合、懸濁液をある程度ろ過することが行われる可能性がある。本発明により、粒子凝集体の粒子の粒径が小さく、かつ、粒子凝集体数が低減されていることにより、フィルタによって収集された粒子の量が減少し、フィルタを除去することが可能になる。

**【0165】**

本発明によれば、層の組成が層の厚さにより変化する、物質の傾斜層を付着させることが可能である。そのような層を付着させるために、複数の直接描画デポジション工程を使用して、付着している懸濁液の組成が、層を介して変化する、層を形成することが好ましい。

**【0166】**

本発明の直接描画方法を使用して、特定の応用または製品の幾何学的形状に必要な場合、平面でない表面上に、特徴を形成し、かつデバイスの構成要素を創出することも可能である。

**【0167】**

本発明のデバイスを製造するために使用することができる他のプロセスには、レーザ転写と光学デポジションが含まれる。レーザ転写の方法では、付着される物質は、ガラスディスクまたは有機ポリマーをベースとするリボンなどの移送基板上に配置される。次いで、移送基板は、物質が上に付着する基板の上に配置される。次いで、物質は、レーザを使用して、移送基板から基板に、制御して移送される。

**【0168】**

誘導光学デポジションは、光ファイバの位置を基板に対して制御することによって、基板上に特徴を形成することができるように、制御して、物質または物質

(60)

の前駆体を光ファイバを経て基板上に送達する技術である。物質およびまたは物質の前駆体を基板に送達した際に、物質を変換すること、またはそうでない場合、物質の特性を修飾させることが必要である場合、物質は熱される。例えば、レーザーを使用することによって、局部的に物質を加熱することができる。

**【0169】**

また、粒子は、電気泳動でまたは静電的に、付着させることもできる。粒子は、帯電し、反対に帯電した局所部分を有する基板表面と接触する。層は、通常、粒子を基板に接着させるように、ラッカー処理されている。シャドーマスクを使用して、基板表面上に望ましいパターンを生成することができる。

**【0170】**

また、パターンは、粘着物質をあるパターンの表面上に計量分配するように、インクジェットまたは小さなシリンジを使用することによって、形成することもできる。次いで、粉末を粘着領域に移送する。この移送は、いくつかの方式で行うことができる。粉末で覆われたシートを、粘着パターンを有する表面に加えることができる。粉末は、粘着パターンに固着し、表面の残りには固着しない。ノズルを使用して、粉末を直接粘着領域に移送することができる。

**【0171】**

物質を表面上に直接付着させる多くの方法は、粒子を1つに焼結し、層を高密度にするために、付着した後に粒子を加熱する必要がある。高密度化は、粒子を含んでいる液体に、物質の前駆体を含むことによって、助けることができる。粒子／分子前駆体の混合物は、インクジェット、マイクロペン、および他の液体計量分配方法を使用して、表面上に直接描画することができる。これには、炉における加熱またはレーザーなどの局所エネルギー源を使用する加熱が続くことがある。加熱により、分子前駆体は、粒子に含まれた官能物質に変換され、それにより、官能物質を有する粒子間の空間を満たす。

**【0172】**

いくつかの他の方法を使用して、本発明による電極触媒粉末を含んでいる層を構築することが可能である。例えば、粉末は、ドクタブレーディング、スロットダイ、またはカーテンコータの方法によって、付着させることができる。これら



(61)

の方法では、電極触媒粉末を含んでいるインクまたはペーストは、基板から特定の高さに維持されているブレードを使用して、表面に加えられる。層の厚さは、最低で数マイクロメートルの厚さまで、制御することができる。スロットダイとカーテンコートの方法では、インクまたはペーストは、小さなギャップを介して、ウェブドライブ上を動くことが可能である基板上に計量分配される。

**【0173】**

また、ロールプレッシング方法も使用することができる。ロールプレッシング方法には、電極触媒粉末、結合剤、および他の特性改質剤を含んでいる構成材料を混合し、ロールミルを介してそれらを供給して、圧縮膜を形成することが含まれる。ロールプレッシングは、しばしば、ニッケルメッシュ電流コレクタなど、エネルギーデバイスの他の活性部のすぐ上で行われる。

**【0174】**

静電印刷方法を使用することができる。この場合、電極触媒粒子は、電荷で帯電され、ローラのドラムに移送され、次いで、粒子の電荷と反対の電荷を有する基板に移送される。この移送は、基板全体にわたって、ブランケット層をもたらすような方式で、または、基板表面上の電荷の分布によって決定されたパターンでパターン化された方式で、実施することができる。通常、この方法により、1粒子の厚さの層を移送することが可能になり、したがって、薄い層については、層の厚さに対する非常に良好な制御が可能になる。

**【0175】**

グラビア、輪転グラビア、および凹版の印刷方法を使用することができる。この場合、電極触媒粉末を含んでいるインクまたはペーストは、基板表面に移送されるパターンを確定する、しばしば円筒上の窪んだ表面の特徴に移送される。基板は、しばしば、ウェブドライブからの連続的な供給物である。凸版印刷およびフレキソ印刷の方法を使用することもできる。これらは、しばしばペーストまたはインクの形態にある物質が、しばしばローラである表面上の隆起パターンから基板に移送されるという点で、グラビア印刷とは反対である。

**【0176】**

また、平版印刷方法も使用することができる。平版印刷方法では、感光性のイ

(62)

ンクまたはペーストは、基板上に配置され、一般にUV光である、照明源または電磁放射源に露光され、露光された領域は、この放射と相互作用して、変化する。変化により、ペーストの反応性と、ポジまたはネガの平版印刷法に対する好みとに応じて、可溶性または不溶性の特徴を創出することが可能である。望ましくない物質を除去した後、電極触媒粉末含んでいるパターン層が、さらなる処理のために残る。

**【0177】**

レーザ転写方法を使用することができる。この場合、電極触媒を含んでいる物質は、テープまたはリボン上に分散され、レーザを使用して、リボンまたはテープの下面から、テープに近接している望ましい基板の表面に、物質を移送する。この方法を使用して、制御された寸法を有する特徴を構築することができる。

**【0178】**

また、噴霧付着方法も使用することができる。噴霧付着方法では、電極触媒粉末を含んでいるインクは、噴霧のノズルを介して供給され、電極触媒層が付着する表面に向けられる小滴を形成するように、霧化される。

**【0179】**

したがって、本発明により生成された電極触媒粉末により、そのような液体または乾燥粉末をベースとする付着方法によって付着されたとき、より薄くかつ滑らかな粉末層が得られる。より滑らかな粉末層は、他の方法によって生成された粉末と比較して、より小さな平均粒径、球状の粒子モルフォロジー、およびより狭い粒径の分布の結果である。

**【0180】**

また、本発明は、薄膜一次電池と薄膜二次電池を含むデバイスも対象とし、一実施形態では、そのような電池で使用する薄膜空気カソードを対象とする。薄膜空気陰極は、Zn/空気一次電池およびZn/空気二次電池など金属-空気電池と、本明細書で金属水素化物/空気(MH/空気)二次電池と呼ぶ新規な電池において、特に有用である。新規な空気陰極は、放電中の、酸素(O<sub>2</sub>)の水酸イオン(OH<sup>-</sup>)への還元と、OH<sup>-</sup>イオンの陽極への輸送、および、放電中の、O<sub>2</sub>の液体固体界面への輸送を可能にする。このため、本発明の薄膜空気陰極

(63)

は、2元機能酸素電極とも呼ばれるが、その理由は、両方の機能、すなわち、酸素の還元と酸素の発生を組み合わせるからである。

**【0181】**

金属－空気電池は、全ての電池技術の中で、出力密度、ピーク出力特性、揮発性の効率、および速度能力について、最適の可能性を有する。さらに、金属－空気電池の構成要素は、軽量で薄い電池を生成する印刷に非常に適している。高速放電も、低電流連続動作の背景を有する頻繁な高い電流放電を必要とする携帯デバイスに有利である。

**【0182】**

本発明による金属－空気電池は、複数の機能層を有し、その2つ以上は、単一の多機能層に組み合わせることが可能である。機能層には、膜層、電流コレクタ、疎水層、電極触媒層、電解質、セパレータ、および陽極を含むことができる。

**【0183】**

金属／空気電池、ならびに、PEM燃料電池など他のデバイスの空気陰極における主な電極触媒プロセスは、3相の境界（電極／空気／電解質）において行われる。これを、図6に図で示す。酸素還元のための電極触媒は、3相接触602のゾーンにあって、電極（電流コレクタ）604と電気接触し、電解質606および空気608とは拡散接触していなければならない。これを達成するために、本金属空気電池陰極には、ガス拡散層、触媒層、および電流収集システムが含まれる。ガス拡散層は、高いガス透過性と、水溶液に対する不浸透性を特徴とする。触媒層は、酸素供給のための疎水性の細孔と電解質への暴露のための親水性の細孔との分布をもたらすように、電極触媒が高度に分散した多孔質導電性マトリックスからなる。電流コレクタは、通常、高度に分散したカーボンの圧縮マトリックスと密接に機械接触しているニッケルまたはニッケル合金のメッシュなど、不活性金属メッシュから作成される。

**【0184】**

活性電極触媒部位を空気と電解質に最大に暴露させることが望ましい。本発明によれば、3相接触ゾーンの触媒層を横切る親水性／疎水性の特性の傾斜を使用して、デバイスの特性を向上させることができる。ここで、本発明による空気陰

(64)

極の様々な実施形態について、特に図7から13を参照して、説明する。図7から13に示した実施形態は、PEM燃料電池など、他のエネルギーデバイスにも適用可能であることが理解されるであろう。

**【0185】**

図7は、本発明の一実施形態による空気陰極3600を示す。図7に示した空気陰極は、電流コレクタ3602の印刷と、電極触媒層3606およびカーボン導体層3604の連続印刷を使用することができることが有利である。電流コレクタ3602は、ニッケルまたは銀などの導電性金属から作成され、多くの応用では、銀が好ましい。電流コレクタ3602は、金属前駆体から、または、分散した金属粉末と組み合わされた金属前駆体からのみ、付着させることができる。分散した金属粉末は、ナノメートル粒径の微粒子粉末とすることができるか、または、高度に多孔質でありながら、良好な導電性を提供することができる、2から10  $\mu\text{m}$ の平均長を有するファイバなど、高いアスペクト比の粉末（例えばファイバ）とすることができる。金属前駆体は、約400℃より高くない、より好ましくは約250℃より高くない、比較的低温で、金属に分解することができるべきである。例えば、銀の金属前駆体は、銀カルボキシレート、および銀トリフルオロアセテートから選択することができ、また、銀ナノ粒子も含むことができる。銀ナノ粒子が、銀トリフルオロアセテート前駆体に含まれているとき、熱分解温度を、約350℃から約250℃まで下げることができる。物質が、高速熱アニールを受ける場合、またはレーザ処理される場合、暴露時間が短いので、より高温の前駆体を使用することが可能である可能性がある。多孔質エアロゲル層など熱絶縁層も、熱効果を低減するために、熱絶縁体として使用することができる。約1  $\mu\text{m}$ より薄い電流コレクタは、金属前駆体からのみ形成することができ、金属粉末を混入することを必要としないが、一方、1  $\mu\text{m}$ より厚いものは、通常、金属粉末前駆体を使用することを必要とする。

**【0186】**

電流コレクタ3602は、低温で、膜ガス拡散層3603上に付着され、処理されなければならない。ガス拡散層3603は、通常、TEFLON（登録商標）から製造される。TEFLON（登録商標）は、デュポン社（duPont）

(65)

d e N e m o u r s) [米国デラウェア州ウィルミントン (W i l m i n g t o n) 所在] から入手可能なテトラフルオロエチエン (T F E) フルオロカーボンポリマーである。T E F L O N (登録商標) という用語は、簡便のために本明細書を介して使用されるが、他の同様のフルオロカーボンポリマーをT E F L O N (登録商標) の代わりに使用することができることを理解されたい。

## 【0187】

電流コレクタは、直接描画デポジション方法を使用して製造することが好ましい。電流コレクタは、約 $75\mu\text{m}$ より長くないなど、約 $100\mu\text{m}$ より長くないことが好ましい平均の幅を有する複数の長尺状片を備えることが有利である。金属電流コレクタは、スパッタリング、蒸着、写真平版法、化学めっき法、電気めっき法、ドクタブレード、スクリーン印刷、または電気化学付着を含む、他の方法によって作成することができることが理解されるであろう。

## 【0188】

疎水性の細孔を使用して、酸素の最大浸透性と水溶液への不浸透性を可能にするガス拡散層3603が必要であるが、その理由は、ガス拡散層の細孔を電解質によるフラッディングから防止する必要があるからである。この層は、連続的なT E F L O N (登録商標) 膜または圧縮されたT E F L O N (登録商標) 改質カーボン層とすることができる。例えば、1つの好ましいT E F L O N (登録商標) 層は、厚さが約 $90\mu\text{m}$ で、密度が $2.26\text{cm}^3/\text{g}$ である。平均の細孔粒径は、約 $23\text{nm}$ であり、細孔の分布は、約10%の空隙率と $7.3\text{m}^2/\text{g}$ の表面積とに対応して、約 $0.2\text{nm}$ から $70\text{nm}$ にわたる。

## 【0189】

T E F L O N (登録商標) 改質カーボン (以下で議論する) の場合、電流コレクタは、ガス開放側面により近い金属メッシュを有するカーボンのN i メッシュとして組み込まれる。しかし、T E F L O N (登録商標) のすぐ上に付着された電流コレクタの場合、T E F L O N (登録商標) の表面は、電流コレクタとT E F L O N (登録商標) 表面の間の接着を向上させるように、改質されることが好ましい。いくつかの経路を使用して、T E F L O N (登録商標) の表面を改質することができる。T E F L O N (登録商標) 表面を改質するために通常使用され

(66)

る方法は、表面をエッチングすることである。テトラエッチは、TEFLON（登録商標）に対する工業エッチング剤として、通常使用される。テトラエッチは、ナトリウムナフタレンをエチレングリコールジメチルエーテルに混合したものである。TFE TEFLON分子は、フッ素原子が結合した、カーボン原子の長い鎖である。エッチング剤は、鎖からフッ素原子を引き剥がし、電子の欠損を創出し、この欠損は、TEFLON（登録商標）が空気に触れるとき、水蒸気、酸素、および水素で置換される。エッチングの結果形成されたカルボキシル基、カルボニル基、および水酸基は、簡単に、電流コレクタをTEFLON（登録商標）表面上に接着させる。このように標準とされている形態にあるテトラエッチは、薄いTEFLON（登録商標）層をエッチングするには強力なので、TEFLON（登録商標）表面をエッチングするために、希釈されるべきである。

#### 【0190】

TEFLON（登録商標）を改質する他の手法は、TEFLON（登録商標）表面上の金属膜の薄い層をスパッタリングすることである。スパッタリングすることができる金属の例には、AuとCuがある。一実施形態では、40nmのAu層を、TEFLON（登録商標）上でスパッタリングして、これにより、Ag電流コレクタが、TEFLON（登録商標）に接着することが可能になった。TEFLON（登録商標）の特性は、TEFLON（登録商標）の表面を改質した後、測定され、エッチングしたTEFLON（登録商標）と40nmの厚さのAuをスパッタリングした層を有するTEFLON（登録商標）は、改質していないTEFLON（登録商標）表面と比較して、その表面積と多孔質を保持していた。

#### 【0191】

導電性電流コレクタ3602を付着させるために、前駆体を導電性金属にアニールすることが、しばしば必要である。したがって、薄膜電池を作成するために、さらなる処理工程において、TEFLON（登録商標）膜をアニールすることが必要である可能性がある。したがって、TEFLON（登録商標）に対する熱処理の効果が、調査された。TEFLON（登録商標）のいくつかのストリップが、10分間、異なる温度で炉に置かれた。TEFLON（登録商標）のガラス

(67)

遷移温度は、TGA/DTAデータから測定されたように、340℃なので、TEFLON（登録商標）の特性の変化は、あるとして、100℃、200℃、250℃、および300℃で測定された。そのようにして得たストリップを炉において300℃で10分間加熱すると、TEFLON（登録商標）の表面積が、7.3 m<sup>2</sup>/g から 5.9 m<sup>2</sup>/g まで減少した。表面積の減少は、この層を通るガスの拡散の減少に直接関係するので、望ましくない。300℃より低い温度では、表面積と多孔質に変化はなかった。

#### 【0192】

炉で加熱する代替方法は、迅速な熱処理を使用することである。迅速熱処理（RTP）は、迅速熱アニーリング（RTA）、迅速熱クリーニング（RTC）、および迅速熱化学蒸着（RTCVD）など、いくつかの異なる処理機能に対する多角的な手法である。迅速熱システムは、200℃/s を超えて、温度を上昇させることができる。迅速熱プロセスは、放射加熱によって、物質を処理温度まで加熱する。

#### 【0193】

TEFLON（登録商標）のストリップは、それぞれ200℃、250℃、300℃、および347℃で、それぞれ1分間アニールされた。異なる測定でRTPを施されたTEFLON（登録商標）ストリップのそれぞれは、表面積と多孔質の点で特徴付けられる。TEFLON（登録商標）ストリップが、347℃でRTPを施されたとき、表面積が5.3 m<sup>2</sup>/g まで減少したことが観測された。しかし、347℃より低い温度では、TEFLON（登録商標）ストリップの迅速熱処理の際に、TEFLON（登録商標）の表面積に変化はなかった。したがって、炉での加熱より高温で、TEFLON（登録商標）にRTPを施すことが可能である。

#### 【0194】

一例では、銀電流コレクタは、直接描写方法を使用してエッチングしたTEFLON（登録商標）膜の上に付着された。銀前駆体には、銀トリフルオロアセテート（trifluoroacetate）と銀金属ナノ粒子が含まれていた。付着後、アセンブリは、電流コレクタを形成するように、250℃で10分間加熱

(68)

された。電流コレクタ線の平均の幅は、約  $75\ \mu\text{m}$  である。

#### 【0195】

再び図 7 を参照すると、電極触媒 3608 は、二次電池では酸素欠損  $\text{Co}-\text{Ni}-\text{O}$  金属酸化物であり、一次電池では複合体  $\text{MnO}_x/\text{C}$  または  $\text{Pt}/\text{C}$  であることが好ましい。電極触媒層 3606 を形成するために、電極触媒粒子 3608 は、疎水性マトリックス 3614 より低い疎水性を有する親水性マトリックス 3610 に分散される。カーボン導体層 3604 は、電流コレクタと電極触媒層 3606 の間に導電性を提供するために必要である。この層では、カーボン粒子 3612 は、疎水性マトリックス 3614 に分散される。セパレータ 3616 は、直接描写方法によって付着され得る物質からなることが好ましいが、スクリーン印刷、ドクタブレード、または他の手法も使用することができる。

#### 【0196】

疎水性マトリックス 3614 は、カーボンのある種の形態、TEFLON（登録商標）などのフルオロカーボンポリマー、および他の有機化学種を含むことができる。親水性層は、金属酸化物活性相でコーティングされたカーボン電極触媒など、金属酸化物をベースとする物質を含むことができる。カーボンのいくつかのタイプと、親水性官能基（例えば、ポリエステル、ポリエチレン酸化物、ポリエーテル、ポリアルコール、およびポリカルボキシレート）で誘導されたいくつかの有機ポリマーも、使用することができる。好ましい親水性ポリマーは、NAFION（登録商標）など、親水性過フルオロハイドロカーボンポリマーである。

#### 【0197】

カーボン導体層 3604 と電極触媒層 3606 を形成するために、カーボン粒子 3612 と電極触媒粒子 3608 は、それぞれ、液体ビヒクル内に分散させ、かつ、制御された厚さで、互いの上に印刷することができる。カーボン粒子および／または電極触媒粒子は、疎水性マトリックスを形成するように、TEFLON（登録商標）でコーティングすることによって改質されたポリマーとすることができ、疎水性は、粒子に対する TEFLON（登録商標）の割合を調節することによって、または、親水性ポリマーを組み込むことによって、制御することが



(69)

できる。

### 【0198】

図7に示した実施形態の1つの利点は、全体の厚さが、約 $100\mu\text{m}$ より大きくないことが好ましいことである（セパレータ3616を除く）。これにより、これらの層の拡散抵抗が低減されたことを含めて、いくつかの改良がもたらされる。電流コレクタ3602の厚さは、薄くなり、より高いドレイン率の他に、より大きな体積エネルギー密度と重量エネルギー密度に対応するより小さな体積が得られる。ドレイン率は、より高いが、その理由は、電極触媒の運動制限が、より効果的な触媒物質を使用することによって、除去された後は、触媒変換に対する次の制限は、化学種が、層間に拡散することができる率になるからである。したがって、この特定の場合（固体電解質とは対照的に液体電解質を使用する）、質量と体積が減少するために、体積エネルギー密度と重量エネルギー密度が増大するだけでなく、拡散する化学種は、より短い距離を走行し、より短い輸送時間、したがって、より速いドレイン率が得られる。これは、Liイオン電池の利点であるが、例えばその理由は、印刷された電流コレクタを使用する場合でも、拡散する化学種（Liイオン）は、金属酸化物の固体 $\text{LiMnO}_x$ スピネル電解質を通して、比較的ゆっくり依然として拡散するからである。

### 【0199】

図8は、印刷された電流コレクタ3702と、層3705を通る電極触媒濃度の傾斜とを含む、本発明の他の実施形態による空気陰極3700を示す。層3604と3606（図7）は、単一の傾斜層3705（図8）に組み合わせられている。図7を参照して上記で議論したものと、同じ電流コレクタ金属を使用することができる。カーボンと電極触媒の層は、単一の傾斜層3705に組み合わせられ、電流コレクタ3702と接触する部分は、疎水性マトリックスを含み、セパレータ3716と接触する部分は、親水性マトリックスを含み、電極の厚さが著しく低減される。これに応じて、疎水性マトリックスと親水性マトリックスの割合は、層3705を介して変化する。電極触媒／導体層3705の組成における傾斜の製造は、全て、性能の向上をもたらす疎水性、電極触媒粒子3708の濃度、およびカーボン粒子3712の濃度の程度について変動する、変化する組成（

(70)

例えば、TEFLON（登録商標）および／またはNAFION（登録商標）とカーボン粒子の割合）を有する連続層を印刷することを必要とする。したがって、異なる組成の薄い層は、連続的に印刷することができ、各層の組成は、体系的に変化する。これにより、調整された組成傾斜が生成され、したがって、望ましい特性を達成することができる。代替として、前駆体の組成は、連続的に変化する可能性があり、反復層は、組成の傾斜をもたらす。

#### 【0200】

1つの利点は、全体の厚さが、さらに低減され、より高いエネルギー密度が得られることである。電流コレクタと傾斜層は、約 $50\mu\text{m}$ より大きくない全体の平均の厚さを有することが好ましい。さらに、組成の傾斜により、より大きな3相接触ゾーンが創出され、やはり、より良好な性能をもたらす。

#### 【0201】

図9は、電流コレクタ3802のすぐ上に印刷された電極触媒粒子層3808を含む、本発明による空気陰極3800の他の実施形態を示す。いくつかの層の組み合わせられた機能は、カーボン層を排除し、さらにより薄い電極を提供することが有利である。導電性（図7および8）のために必要であったカーボンは、電流コレクタ3802と電極触媒粒子3808が密接に接触しているために、排除される。

#### 【0202】

いくつかの手法を使用して、電極触媒3808を電流コレクタ3802の上に付着することができる。電極触媒3808は、直接描写方法を使用して付着することができるか、または、蒸気相付着によって、電流コレクタ3802のすぐ上に形成することができる。

#### 【0203】

電極の厚さ（セパレータ3816は含まない）は、従来の構造の約 $400\mu\text{m}$ と比較して、約 $30\mu\text{m}$ より大きくないことが好ましい。したがって、拡散抵抗は低減され、より良好な性能が得られる。

#### 【0204】

図10は、本発明の他の実施形態による複合体電流コレクタ／電極触媒390

(71)

3を含む空気陰極3900を示す。この構造は、電流コレクタと電極触媒の機能を単一の多孔質導電性印刷パターン3903に組み合わせる。層3903を通る酸素の拡散は、必要でない。

**【0205】**

この実施形態では、電極触媒と電流コレクタは、3相の界面を形成するように、制御された湿潤で、多孔質複合体構造3903に組み合わされる。これは、予め形成した電極触媒粒子3908と、金属粒子および金属前駆体を含むことができる多孔質金属の前駆体とを組み合わせることによって達成される。低温での熱処理により、金属前駆体は金属に変換され、金属粒子を結合して、電極触媒を含んでいる多孔質の層3903を形成する。層3903は、 $\text{NiCoO}_x$ などの電極触媒粒子を含んでいる銀またはニッケルのインクなど、金属セラミック複合体とすることができる。この場合、基板と共存するより低温の経路（例えば、多孔質フルオロカーボンポリマー）を使用することができる。還元剤など、銀前駆体を分解して銀を形成することを助ける他の添加剤を含むことができる。ポリマー厚膜の応用分野で使用される銀ペーストも、有用な可能性がある。

**【0206】**

さらに、金属／金属酸化物粒子などの複合体粒子は、この層に有用であることがある。例えば、埋め込まれたペロブスカイト金属酸化物（例えば $\text{MgTiO}_3$ ）を有する $\text{Ag/Pd}$ などの金属または金属合金は、有用であることがある。

**【0207】**

この実施形態では、電極触媒3908の表面で生成された電子は、電流コレクタ3902によって直接捕獲される。これにより、より良好な電流収集効率、ならびにより速いドレイン率が得られる。

**【0208】**

図11は、本発明の他の実施形態による空気陰極4000を示す。陰極4000は、多孔質複合体電流コレクタ／電極触媒4003を含む。複合体層4003は、電流コレクタと電極触媒を連続多孔質層4003に組み合わせ、この連続多孔層も、フルオロカーボンポリマーなど、疎水性改質剤を含む。例には、液体TEFLON（登録商標）、小さなTEFLON（登録商標）粒子を含んでいるエ

(72)

マルジョン、または様々な改質されたフルオロカーボンポリマーがある。TEFLON（登録商標）エマルジョンは、上述したような方法の1つによって、組み込むことができる。酸素は、約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の厚さである、多孔質層を通して拡散することができる。

#### 【0209】

この複合体層の手法は、金属、TEFLON（登録商標）、および他の構成要素を有する電極触媒の粒子を含んでいるいくつかの構成要素を混合することに依存する。金属粒子は、制御された粒径の分布を有する。これにより、よく制御された細孔の粒径が得られ、細孔の粒径は、粒子間の空間のサイズによって確定される。

#### 【0210】

様々なタイプの複合体の傾斜を、複合体層4003について製造することができる。例えば、空隙率の傾斜は、層における位置の関数として、粒径の分布を制御することにより、形成することができる。疎水性の傾斜は、TEFLON（登録商標）タイプの物質の濃度を変化させることによって、形成することができる。電極触媒の濃度も、変化させることができる。さらに、導電性は、金属粒子と分子金属前駆体を制御することによって、変化させることができる。

#### 【0211】

蒸気浸透も、上述したような様々な有用な構造を形成するために、使用することができる。このプロセスでは、粒子の床が、直接描写プロセスを使用して、まず付着される。床は加熱され、金属または金属酸化物を付着させるために、CVDまたはALEを実施する反応蒸気に暴露される。この蒸気浸透方法は、向上した触媒活性、粒子を互いに融着させる能力、ある化学種を酸化または還元する能力、部位に特有の反応を制御する能力、 $\text{MnO}_2$ 、銀、および他の金属と金属酸化物を低温で付着させる能力、および適切なシラン化または同様の薬剤で、物質の疎水性を改質する能力を含めて、いくつかの潜在的な利点を有する。

#### 【0212】

3次元層のデバイスを構築するために、性能がかなり向上された3次元アーキティチャを形成する、粒子の交互「単一層」を付着させることができる。この手

(73)

法は、電極触媒粒子の単一層を有する電流コレクタとして、金属粒子の単一層を交互させるとき、最も有益である。この3次元構造により、高表面積と、導体と電極触媒粒子の密接な接触との結果として、性能が向上する。この設計を、図12に概略的に示す。

#### 【0213】

図12に示した実施形態では、デバイス4100は、以下のように製造することができる。ベース4102（ガス拡散層）は、好ましくは直接描写方法を使用して、複合体層4103でコーティングされる。これは、準傾斜を形成するように、それぞれに異なる組成を有する直列の複数のジェット／ヘッドで実施することができる。層4103は、電流コレクタ粒子（4105, 4106, 4107, 4108）と電極触媒粒子（4109, 4110, 4111）の交互の薄い層を含む。粒子層は、ベース4102に近い疎水性マトリックスと、セパレータ4116に近い親水性マトリックスに分散される。疎水性／親水性の比率は、層4103の厚さを介して、それに応じて変化する。次いで、電解質組成のオーバーコートが、同様の方法または他の技術を使用して、加えられる。例えば、電解質は、水酸化カリウム *potassium hydroxide*、KOHの水溶液とすることができる。これは、印刷層を介してインク形成の一部として、付着させることができ、この場合、追加のオーバーコートは、必要でない可能性がある。層は、電解質を必要とせずに、付着させることができ、電解質は、KOHの腐食に耐え得る方法を使用して付着させることができるとき、下にある層に浸透させるために、後にオーバーコートとして加えることができる。次いで、直接描写方法を使用して、セパレータ層4116を加える。

#### 【0214】

空気陰極の特徴的な粒径と層の厚さを低減するとき、粒径のさらなる低減が、電池の性能には有害である点が存在することが予想される。約1から2  $\mu\text{m}$ の寸法に対応するほぼ一粒子の厚さである層を印刷することが可能である。これらのサイズでは、pH、濃度、および電場の傾斜など、あるパラメータが、デバイスの性能を左右して、おそらくは有害である可能性がある。これが最も重大な効果を有する可能性がある層は、電流コレクタにある。線の幅とピッチは、ほぼ「透

(74)

明な」格子の極限から、大きなIR降下のために、電池の性能を制限することがある微多孔質層まで、変化することができる。計算は、最低で $20\text{ }\mu\text{m}$ の層の厚さと特徴的な粒径まで、IR降下の著しい問題はないことを示す。

#### 【0215】

電解質を使用する電池に関連する問題の1つは、 $\text{CO}_2$ からカーボネートが形成されることである。 $\text{CO}_2$ 還元層を使用して、この問題を軽減することができる。例えば、グループII金属酸化物など、高表面積の金属酸化物による $\text{CO}_2$ の選択吸収を使用することができる。 $\text{CO}_2$ と反応するときに、MOから $\text{MCO}_3$ を形成する際にモル体積が増大することは、考慮すべきことであり、これにより、空隙率と他のファクタに応じて、セルにおいて $\text{O}_2$ の限定された質量を輸送することになる可能性がある。したがって、重金属酸化物が好ましいが、その理由は、体積の拡大が減少し、金属イオンの原子量が増大するからである。代替として、層を使用して、 $\text{CO}_2$ を、不活性化学種またはさらに有用な化学種に変換する触媒反応を開始することができる。これは、セルの性能に有益となり得る酸素が形成されるという、追加の利点を有することができる。この層は、空気と電極触媒層の間に配置されなければならない。図13(a)と13(b)は、この層に対する2つの配置を示す。図13(a)では、 $\text{CO}_2$ 還元層4218aは、電極触媒層4206aとカーボン導体層4204aの間に配置される。図13(b)に示した実施形態では、 $\text{CO}_2$ 還元層4218bは、ベース4201bと電流コレクタ4202bの間に配置される。

#### 【0216】

本発明の、および上述した薄膜空気陰極も、充電式亜鉛-空気電池など、充電可能な電池の電極に使用するのに、特に有利である。亜鉛-空気電池を、図14(a)と14(b)に概略的に示す。

#### 【0217】

具体的には、図14(a)は、充電モードの亜鉛-空気電池500を示す。電池500は、空気電極（陰極）502および508と、亜鉛506の層を含む亜鉛電極（陽極）504とを含む。電極は、通常、空気に対して開いている平坦な容器に実装される。電池セルが放電するとき、亜鉛金属506は、 $\text{Zn}^{2+}$ に酸

(75)

化される。全ての亜鉛が酸化されたとき、電池 500 は充電され、 $Zn^{2+}$  は、亜鉛金属 506 に還元される。本発明の直接描写デポジション方法を使用して、金属-カーボン複合体粉末を離散パターンで付着させることによって、薄く、高密度な構造を有する、そのような電極触媒デバイスを生成することができることが有利である。

## 【0218】

また、本発明は、金属水素化物/空気 (MH/空気) 電池と呼ばれる、既存の金属水素化物と亜鉛/空気技術とのハイブリッドである、新規な電池システムも対象とする。様々な電池システムの特性を表 1 に示す。

【表 1】

表 1. 電池システムの特性

電池システム	比エネルギー (Wh/kg)	エネルギー密度 (Wh/L)	比出力 (W/kg)	サイクル 寿命
Li-イオン	250	200	100-200	1000
金属水素化物	70	250	70-280	500
亜鉛/空気	250	200	200-450	200
金属水素化物 / 空気	320	250	100-350	1000

本発明による金属水素化物/空気電池は、金属水素化物電池からの陽極の利点を本発明の空気陰極と組み合わせることが有利である。表 1 に示したように、金属水素化物/空気電池は、高い特定のエネルギーおよび特定のパワーなど、亜鉛/空気電池の利点の多くを提供するが、延長されたサイクル寿命も有する。

## 【0219】

本発明による金属水素化物/空気電池は、金属水素化物陽極と空気陰極を含み、アルカリ電解質が、2つの電極の間に配置される。放電中、酸素と水は、水酸イオンに変換され、これは、陽極に輸送され、そこで、金属水素化物と反応して電子を形成し、この電子は、エネルギーを生成するように経路指定することができる。充電中、水は、金属水素化物電極において反応して、水酸イオンを創出し、これは、次いで、酸素電極において反応して、酸素を遊離する。

## 【0220】

本発明の金属水素化物/空気電池は、GPS (地球規模測位システム) トラン

(76)

シーバなど、小型化したデバイスにおいて特に有用である。各金属水素化物／空気電池セルは、約 0.9 ボルトの出力を提供することができ、少なくともそのような 4 つのセルを GPS 電池において使用して、GPS 用件には十分である、全体で 3.6 ボルトの電圧を提供する。電池は、薄く、軽量であり、多数回充電することができる。各セルは、約 4 グラムの質量を有することが予想される。電池は、亜鉛空気電池より、わずかに低い出力密度を有するが、電池は、はるかにより長い耐用寿命を有する。充電を可能にする空気陰極は、様々な陽極と組み合わせ、様々な応用に対し、性能を調整することができる。そのような応用には、無人自動車、スマートカード、GPS トランシーバ、RF タグ、様々なセンサ、免疫検定法、遠隔測定法、および他の携帯通信を含むことができるが、これに限定されるものではない。

#### 【0221】

図 15 は、放電モードの金属－空気電池を概略的に示す。図 16 は、充電モードの金属空気電池を概略的に示す。金属－空気充電式電池は、以前は、空気電極の問題によって、制約されていた。前記問題には、繰返し充電性、サイクル寿命、および環境の安定性が含まれていた。

#### 【0222】

本発明の直接描画デポジションプロセスにより、上述のような高性能電池を製造することが可能になる。方法は、異なる性能用件に適用可能であり、薄く軽量の層を生成し、費用効果が高く、かつ、物質を効率的に使用する。付着をデジタル方式で制御する能力により、簡単な設計変更を行うことが可能になる。

#### 【0223】

電池は、改善された体積エネルギー密度と重量エネルギー密度、増大したキャパシティ、延長されたサイクル寿命、より高い放電率、および動作の広範な温度範囲を提供することが有利である。

#### 【0224】

また、本発明は、いくつかの他の電池技術にも適用可能である。例えば、方法論は、プリズム電池の作成に適用することができることが有利である。本発明の方法論は、充電サイクルの数の増大、出力密度の増大、特定出力の増大、層の厚



(77)

さの低減、およびセルの厚さの低減を可能にし、それにより、より小さいデバイスをもたらすことが有利である。

#### 【0225】

本発明により製造することができる電極触媒粉末および他の物質は、燃料電池にも有用である。燃料電池の例には、プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) およびリン酸燃料電池がある。触媒作用を及ぼす必要のある燃料電池反応のクラスは、水素ガス ( $H_2$ ) が  $H^+$  を形成するなど燃料の反応であり、PEMFC の場合、 $H^+$  は、 $H^+$  イオン輸送膜を通して、陰極へ輸送される。この場合、燃料電池は、一般に、酸性媒体において動作し、陰極は、 $O_2$  を還元して、最終的には、最終生成物として水を形成する。メタノール、天然ガス、またはメタンなどの他の炭化水素など、他の燃料も、使用することが可能である。これらの場合のいくつかでは、CO など、反応または触媒活性部位を汚染する可能性のある他のガスも存在する。これらのガスは、燃料を酸化する組成の代替活性組成の存在によって、除去されなければならない。その結果、電極触媒は、そのような化学種の除去または良性産物への変換を助ける。いくつかの場合、天然ガスなどの供給原料燃料を、 $H_2$  の含量がより多い反応物に変換するために、触媒も必要とされる。これにより、燃料電池の効率が向上し、触媒汚染の構成が低減される。本発明の触媒組成も、この反応に触媒作用を及ぼすのに有用である。

#### 【0226】

PEMFC は、以下のセクション、すなわち、燃料プロセッサまたはリフォーマ、燃料電池スタックの出力セクション、およびプラントの出力コンディショナとバランスを備える。これらの構成要素について、以下で議論する。

#### 【0227】

燃料プロセッサ、またはリフォーマは、天然ガスまたは他の燃料を、水素が豊富で、カーボンが少ない、一酸化物のガストリームに変換する。PEMFC の電極触媒粉末の組成と性能は、CO など、電極触媒を汚染することがある化学種が、再形成された天然ガスに低濃度存在するために、この構成要素の設計に大きな影響を与える。理想的な場合は、純粋な水素を PEMFC に供給することであり、この場合、リフォーマは必要ないが、これは、既存の水素分布インフラスト

(78)

ラクチャが欠如しているために、予測可能な未来には不可能な場合である。

### 【0228】

各燃料電池スタックは、いくつかの膜電極アセンブリ (MEA) を備える。MEAは、ガス (燃料および空気) が送達される領域であり、電極触媒によって触媒作用を受けて、化学物質から電気エネルギーへの変換が行われる。各MEAは、約0.6Vの有用な電圧を生成し、スタックに使用される直列に接続されたMEAの数は、システムの全体の電圧を示す。

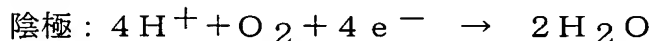
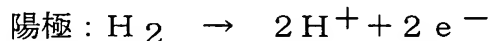
### 【0229】

MEAを、図17に概略的に示す。各MEAは、いくつかの構成要素を備える。プロトン交換膜 (PEM) 1702は、陽極で形成されたプロトンと、酸素イオンと反応して水と電気を形成する陰極に選択的に輸送する、プロトン伝達電子絶縁膜である。PEMは、通常、スルホン化過フルオロ hidrocarbon (sulfonated perfluorohydrocarbon) であり、本明細書では、商品名NAFION (登録商標) で呼ぶ。

### 【0230】

電極は、主に、電極触媒からなり、活性触媒は、一般にPt/Cと書かれる、カーボンなどの導電性担体上で担持された、白金または白金グループ金属である。電極触媒の組成に対する要件は、様々であるが、その理由は、異なる反応が、各電極で起きるからである。

### 【0231】



陰極電極触媒1704は、一般に、カーボン上に分散したPtである。純粋な水素の場合には、陽極触媒1706もPt/Cである。これにより、燃料電池が簡単になり、そのコストも下がる。しかし、CO濃度の一時的な増大を生成し、Pt/C触媒を完全に破壊することがあるリフォーマの不信頼性のために、カーボン上にルテニウム/白金合金を含んでいる (PtRu/C)、合金触媒が、通常使用される。上述したように、これらの物質の性能と、リフォーマの性能に適応する設計とは、燃料電池のコスト信頼性と性能に重要である。これらの貴金属

(79)

をベースとした電極触媒のコストと性能は、燃料電池のコストと性能の主因である。

**【0232】**

ガス拡散層は、一般にカーボンをベースとする、多孔質疎水性物質の層であり、これは、2極プレート内に含まれるガス送達チャンネルと電極との間に提供され、電極の表面上に、気体を一様に分布させる。

**【0233】**

各MEAには、化学燃料から電気出力への変換中に生成された電子（すなわち電気）を捕獲するように、2極プレート内に通常組み込まれている、1対の電流コレクタが存在する。2極プレートを使用して、機械的にMEAを担持し、かつ、ガス拡散の表面と電極層の上に、ガスを一様に分布させる。

**【0234】**

プラントのバランスは、燃料電池の残りを必要とする。動作モジュール、電気および燃料の界面は、全て、標準的な設備のこのグループの一部である。

PEMFCの動作について、電気出力が燃料から生成される、MEAの動作に注目して、さらに詳細に説明する。含まれている物質システムの動作用件を理解することは、燃料電池の上首尾の性能と信頼性にとって重要であり、本発明ならびに可能になった関連する直接描画技術の物質の著しい寄与に対する根拠を提供する。発展した物質システムの必要性と、これらの層において最適の構造と機能を達成するようにこれらの物質を付着させる方法との間には、重要な相互作用が存在する。多くの場合、原則的には、競合する構造を必要とする、複数の機能が存在する。これは、直接描画プロセスにより、高性能で多機能の層の付着を可能にする本発明の論拠である。

**【0235】**

PEMFC MEAの動作について、図18に示した4段階によって説明する。燃料電池は、連続的に動作し、これらの段階は、ここでは、プロセスの理解のために同一とされることに留意されたい。セルは、所与のロードの定常状態で動作し、したがって、プロセスは接続され、均衡している。

**【0236】**

(80)

この場合、水素は、燃料として使用され、純粋な燃料として供給されたか、または、汚染されていないリフォーマから獲得したと想定されている。水素は、ソースから、2極プレートを通じて送達され、ガス拡散層（GDL）の面上に分布する。水素は、陽極層に到達するまで、ガス拡散層を通して拡散する。GDLは、細孔構造を有するガス透過性層であり、その細孔を通過することによって、ガスを一様に分布させることを容易にするが、システムに大きな圧力降下をもたらすことはない。水素ガスは、陽極層を乾燥させることを防止するために、一般に湿っており、それにより、イオン伝達性の損失をもたらす。したがって、GDLは、ガス拡散能力に著しく影響を及ぼさずに、水进行处理することができなければならない。したがって、GDLは、水のレベルを変化させることによってふさがれない細孔の分布を有する、疎水性と親水性の性質のバランスを達成するように、必要な物質の組合わせを有するように設計される。

#### 【0237】

陽極（および陰極）層は、電極触媒（例えばPt/C）、水、およびプロトン伝達ポリマーの混合物を含み、以下の属性に備える構造、すなわち、ガス拡散、選択的なイオン拡散とイオン伝達性、選択的電子導電性を有さなければならない。陽極層の役割は、水素を触媒で酸化して、最低の可能な温度で、水素イオンと電子を形成することである。層は、全ての触媒活性Pt表面が、最大効率で水素分子に到達可能であるように、水素ガスにとって多孔質であるように設計されなければならない。プロトンと電子が形成された後は、電子は、カーボン電極触媒担体の導電性ネットワークを通して電流コレクタへ、選択的に除去される（すなわち、電子は、プロトン交換膜を通して陰極に移動すべきではない）。したがって、層は、カーボン粒子が接続されないほど、多孔質であってはならない。Pt触媒において形成されたプロトンは、陽極層の残りを通って、膜に輸送されなければならない。このイオン拡散は、この種の拡散を容易にする媒体を必要とし、これに対する要件は、ガス拡散の最適化にほぼ完全に対立する。イオンプロトン拡散は、触媒活性部位も、水性プロトン伝達ポリマーなど、プロトンをプロトン交換膜まで輸送する、液体または固体のネットワークとの密接に接触していることを必要とする。陽極について記述したこの状況は（陰極にも当てはまる）、電

(81)

気化学システムではよく知られており、一般に 3 相界面と呼ばれる (図 6 参照)。3 相界面の構築は、電気化学システム一般において、長い間問題であった。本発明の物質システムおよび付着方法は、3 相界面の構造と機能を調整するというこの問題に対し、可能にする解決法を提供する。

#### 【0238】

プロトンは、プロトン交換膜を通して、選択的に陰極に輸送される。これは、電氣的に絶縁性であるが (電子の伝導を回避するために)、選択的にプロトンの輸送を可能にし、かつ、著しい漏水を防止する膜を使用することによって達成される。PEM の性能に関連する問題には、動作温度と機械的な強度が含まれる。より高温で燃料電池を動作することは、より高い電流密度を可能にするが、燃料電池の動作温度は、N A F I O N (登録商標) PEM の熱安定性によって制限される。体積の大きい M E A を製造するために、純粋な N A F I O N (登録商標) を使用して現在達成可能であるより高い機械強度の PEM を必要とするリール・ツー・リールウェブドライブをベースとするであろう、高速製造プロセスを使用することが必要である。

#### 【0239】

PEM によって選択的に輸送された後、プロトンは、この段階で、酸素イオンと反応して水を形成することができる、陰極の触媒への経路を見つけなければならない。このイオンの輸送は、陽極におけるイオン輸送用件の場合と同様に、促進媒体を必要とする。一方、酸素は、ガス拡散層を通して拡散し、均一に分散して陰極に到達するという用件で、陰極に供給された。しかし、この場合、水が陰極で形成されるので、酸素源 (通常空気) は、生成された水の除去を容易にするように、乾燥状態で供給される。これは、残りの空気の構成成分が、陰極を通過して、陰極から出る際に、湿潤させることにより達成される。陽極で生成された電子は、外部環境のワークロードを介して輸送され、再び陰極に戻り、そこで、電流コレクタによって、再び陰極層に分配される。陰極の導電性カーボン粒子は、電子を電極触媒の活性部位に分配し、そこに酸素原子が到着し、還元されて、酸素イオン ( $O^{2-}$ ) を形成する。2 つのプロトンが各酸素イオンと反応して、水 1 分子を形成する。したがって、陰極の設計要件は、ガスとイオンの拡散が、

(82)

電子の導電性と共に必要であるという点で、陽極の設計要件と同様である。また、陰極は、逆効果を及ぼさずに、水の形成と除去に対応することができなければならない。

**【0240】**

陰極を覆っているGDLは、この段階で、酸素が、陰極において選択的に反応する元である乾燥空気を送達することの他に、陰極で生成された水を除去することができなければならない。これも、陽極のGDLに対して上述したように、物質、層の構造、および層の付着方法を適切に選択することで、達成されなければならない。

**【0241】**

MEAの性能は、しばしば分極曲線と呼ばれる、MEAの電圧と電流密度の関係を基準にして、主に判断される。分極曲線の例を図19に示す。分極曲線の性質に対するMEA設計の影響に関する簡単な説明は、以下のとおりである。

**【0242】**

分極曲線は、セルの電圧と電流密度の関係の一般的な形状を示す。所与のMEA性能（例えば、特定の分極曲線）に対しては、より良好な燃料と動作効率が必要な場合、より高い電圧に移行することが望ましい。PEMFCをより高電圧で作動させることにより、一般に、そのセルの効率はより高くなるが、出力密度がより低くなるので、より大きなセルが必要となる。これにより、セルを構築する資本コストが増大するが、動作コストはより安価になる。所与の分極曲線に対し、より低い電圧での動作は、一般に、より低効率となるが、より小さいセルを必要とし（出力密度がより高いため）、したがって、資本コストはより安くなるが、動作コストはより高くなる。分極曲線の縦方向の位置（vertical position）をより高くすることが有利である（すなわち、より低い電圧で、より高い電流密度を達成する）。曲線の垂直位置は、物質の数量と、白金担持を含む動作ファクタによって、大きく影響される。より多くの白金がより良好であるが、白金の量を増大することは、コストに大きく寄与する。他の動作パラメータには、温度、ガスの組成、および気体の使用法が含まれ、これらは全て、PEMFCのコストと信頼性に影響を与える。MEAを設計する目的は、分極曲線

(83)

の垂直位置（すなわち性能）を最大にし、一方、物質の成分のコスト、資本コスト、および動作コストを最小限に抑えることである。

**【0243】**

分極曲線の形状とMEAの構造との間の関係は、よく理解されており、図20に示したように、様々な領域に分割することができる。これらの領域は、PEMFC MEAの動作の速度論（kinetic）、電気抵抗（ohmic）、および輸送により制限される領域を備える。

**【0244】**

運動領域では、性能は、主に、運動性能、すなわち触媒の反応性によって示される。触媒がより活性すると、所与の電流密度におけるセルの電圧は、より高くなる。触媒の活性は、活性サイトの構造と数によって示される。

**【0245】**

電気抵抗領域では、性能は、主に、イオンと電子の輸送によって示される。したがって、より良好な性能は、電気導電性のための高度に導電性のカーボン粒子と、電極触媒の触媒活性部位をPEMに接続するプロトン伝達ポリマーの良好なネットワークとの間の良好な関係によって示される。

**【0246】**

輸送領域では、性能は、主に、電極触媒の活性部位へ、または電極触媒の活性部位からの、ガス化学種の拡散によって示される。より良好な性能は、2極プレートのガス分布マニホールドからガス拡散層と電極を通る、ガスの適切な細孔を通る迅速な拡散によって、明らかである。

**【0247】**

この説明から、物質と、これらの物質を備える層の構造とが、PEMFCシステムの性能とコストに対し、非常に大きな影響を与えることが明らかである。

この領域の主な目的の1つは、Ptの使用を増大して、最低の可能なPt担持で、最高の性能を有するようにすることである。これは、カーボン担体上にPtを担持することと、MEAの電極層にカーボン担体電極触媒を装填することの両方に基づいて、いくつかの異なる方式で達成することができる。上述したように、燃料電池の動作条件に応じて、性能とPtの使用法（したがってコスト）につ

(84)

いて、微妙な兼合いが存在する。

#### 【0248】

改善された Pt の使用法から得られた純粋な運動の向上により、例えば、最高で  $0.35 \text{ A/cm}^2$  の変化が起きる。したがって、目的が、 $0.35 \text{ A/cm}^2$  より低い電流密度、または  $0.75 \text{ V}$  より高い電圧の条件下で、燃料電池を動作することである場合、運動の向上は、十分である。しかし、異なる条件下での動作に対しては、すなわち、 $0.75 \text{ V}$  より低い電圧と  $0.35 \text{ A/cm}^2$  より大きい電流密度では、運動の向上は、層構造と物質の改善に対して与える影響はより著しくはないが、その理由は、これは、オーム特性と輸送特性によって左右される領域だからである。したがって、層構造の改善により、これらの条件下では、図 21 に示した分極曲線を得ることができる。この改善の重要性は、図 21 にも示した出力曲線によって増強される。

#### 【0249】

この背景は、電極触媒の Pt 含量と電極層の厚さおよび構造との両方を変化させることによって、白金の使用法を最適化する方法を理解するのに重要である。この点について、以下のように説明することができる。図 22 は、活性物質 A、B、および C の 3 つの層を示し、これらの層は、ガス拡散層またはイオン導電膜など、担体上に付着した電極触媒層とすることができる。C の上の  $20 \text{ wt. \% Pt}$  など、同一のカーボンへの Pt の担持を用いることによって、B の  $\text{mg Pt/cm}^2$  において測定された Pt の重量担持量は、A を 2 倍にし、C は、A の担持量の 3 倍になる。3 つの層のそれぞれに対して測定した分極曲線は、速度論領域のもの（すなわち低い電流または出力密度における）に非常に類似して見える可能性があるが、異なる層の厚さの結果として、同じ構造を想定しても、オームおよび輸送の限定領域では、かなり異なる可能性が高い。代替の手法として、層 B に対して、最後の例で記述したのと同じ担持量 ( $\text{mg Pt/cm}^2$ ) は、C 上の  $40 \text{ \% Pt}$  と、半分の厚さの層（すなわち A）を使用することによって、達成することができる。C 上の  $40 \text{ \% Pt}$  に対し、C 上の  $20 \text{ \% Pt}$  と同じ Pt の使用法を想定すると（すなわち、電極触媒の同じ運動性能）、より高い電流密度と出力密度における性能は、C 層上の  $40 \text{ \% Pt}$  に対して、より優れていることが予



(85)

想される（他は同じである）。したがって、より高いPt質量担持におけるPtの使用法を最適化し、同時に層の厚さを最適化することが、明らかに重要である。

#### 【0250】

代表的な電極触媒層は、純粋なPtブラック（例えば、DMFCおよび電気化学センサの応用）から、C上に1重量%のPtなど、非常に低いカーボン上におけるPt担持（例えば、電気化学センサに対する）にわたる組成を有し得る。通常の層の厚さは、1～100マイクロメートルで変化することができる。

#### 【0251】

この兼合いの例を、図23と図24を比較することによって示す。図23では、分極曲線は、陰極における $0.2 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$ のPtの層厚（lay down）を有するカーボン上における20重量%Ptからなる陰極層のものである。図24では、 $0.1 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$ の層厚を有するカーボン上における5wt.%Ptが使用された。後者の担持は、従来通り製造された電極触媒と比較して、分極曲線によって示された性能を達成するには、非常に低い担持である。これらの測定は、NAFION（登録商標）112膜を使用して、50℃のH<sub>2</sub>と空気を使用する大気圧ガスで行われた。

#### 【0252】

より高い電流密度における性能に対する関係する影響は、Ptを担持するために使用するカーボンの細孔構造である。これは、オーム特性と輸送特性に対する劇的な影響を有する。本発明のこの態様を図25に示す。この図は、同じPt担持量、同じ層の厚さ、および同じ測定条件を有するが、異なるカーボン担体物質を有する、2つの触媒粉末に対する、酸素と空気の分極曲線の違いを示す。性能の向上は、酸素と空気ガスの電圧のより小さな相違によって測定される（すなわち、より小さい数がよりよい）。したがって、プロットからわかるように、SHAWINIGAN BLACKである代替のカーボン担体は、VULCAN（登録商標）XC-72より良好である。

#### 【0253】

複雑な多成分、電極触媒を含んでいる複合体粒子、カーボン、疎水性ポリマー

(86)

、プロトン伝達ポリマー、および他の構成要素を生成する本発明による噴霧方法の使用については、従来の技術では開示されていない。本発明は、燃料電池の応用において、MEAを製造するのに有用な複雑な組成を有する粒子を生成する、噴霧変換の使用法に関する。

#### 【0254】

上記で議論したように、MEAは、微粒子（カーボン上で担持された金属と電気導電性のカーボン粉末とからなる電極触媒）と、コロイド物質（NAFION（登録商標）を含んでいる液体）およびポリマー物質（様々な液体のPTFE懸濁液）の懸濁液とから、最もしばしば構築される。MEAの設計者が選択しなければならない物質のこの現在のパレットは、非常に限定されている。これらの物質を様々な方式で組み合わせて、上記で概述した問題に対処する特性を有するMEAの製造を可能にする、他の開始物質を有することが、非常に有利である。

#### 【0255】

図26は、本発明により製造することができる微粒子組成構造を示す図である。構造は、ポリマーマトリックスに分散した電極触媒粒子を含む。電極触媒粒子の二次構造は、ミクロンサイズである。一方、一次カーボン担体粒子は、粒径が数十から数百ナノメートルであり、貴金属のクラスターでデコレート（修飾）されている。ポリマーは、粒子中に分散する。

#### 【0256】

概念的に理想的な層（陰極）を図27に示す。理想的な解決法は、いくつかの特徴を提供しなければならない。前記特徴としては、電子の輸送を可能にすること、ガス拡散層からの導電性カーボン粒子の接続経路（貴金属に対する担体）；水素イオンを電極触媒部位へ輸送することを可能にすること、プロトン伝達ポリマー（例えばNAFION（登録商標））の接続経路；水が逃げることを可能にすることにより、触媒部位で生成された水が溢れることを回避する疎水性通路；プロトンを容易に反応部位に輸送することを可能にする、プロトン伝達ポリマーに暴露された電極触媒金属；酸素気体をガス拡散装置から電極の全ての位置に輸送することを可能にする、十分に大きい細孔；および、酸素をより短い距離で反応部位に輸送することを可能にする、電極触媒の凝集体におけるより微細なスケ

(87)

ールの空隙などがある。この理想的な状況を達成する既存の試行は、加工粒子が不足していること、および使用可能な物質の種類と従来の物質から誘導される構造の種類とに依存して印刷プロセスが制限されることによって妨げられる。MEAは、現在、PtおよびPt合金など、導電性カーボンが担持する貴金属組成の粒子から製造される。この物質は、上記で概述した理想化した構造を形成することを試行するために、複雑なMEA製造レシピにより、様々な他の物質と組み合わせられなければならない。しかし、これらの粒子の特性は、単に、最適な構造の簡単な製造を可能にするものではない。

## 【0257】

以下を含む複雑な粒子構造を使用可能であることは非常に有利である。

- ・凝集化したPt/C
- ・PCP-Pt/C (PCP=プロトン伝達ポリマー)
- ・PTFE-Pt/C (PTFE=ポリテトラフルオロエチレンポリマー)
- ・PCP-PTFE-Pt/C
- ・Pt/C (プロトン伝達および電気導電性ポリマー)

以上の粒子構造の例を、図28～図30に示す。PTFE-Pt/C (疎水性ポリマー) ポリマー修飾粒子は、以下の利点を提供する。疎水性物質が既に粉末に組み込まれており、後に混合する必要はなく、疎水性の一様性に対するより良好な制御を可能にしている。このポリマーを有する構造に対して上述した同じ利点も見つけられる。PCP-Pt/C (プロトン伝達ポリマー) ポリマー修飾粒子は、上述した利点に加えて、以下の利点を提供する。PCPは、プロトンを反応部位に輸送するポリマーと反応部位の密接な接触を提供する二次構造に組み込まれている。PTFE-PCP-Pt/Cポリマー修飾粒子は、上述した全ての物質の利点を組み合わせ、単一の物質により電極を製造する可能性を提供する。最後に、PCPとPTFEの機能は、電子とプロトンの両方の導体であるポリマーを使用することにより、1つに組み合わせることができる。

## 【0258】

ポリマー修飾粒子は、液体に溶解し、懸濁した粒子の材料から開始する噴霧変換によって生成される。液体は、小滴を形成するように、霧化され、小滴は、次

(88)

いで、熱処理されて、最終的な粒子構造を形成する。高品質の Pt/C 粒子を予め形成し、それらを、他の望ましい成分と共に液体に懸濁させ、次いで、噴霧処理をして、微細物質を形成することが可能である。

**【0259】**

また、本発明は、スーパーキャパシタの製造に適用可能である。電池の寿命に対する主な制約は、電池のエネルギー蓄積が、高出力のバーストによって消費されるという、ピーク出力用件である。この問題を解決する 1 つの手法は、電池が、低出力用件に対処し、スーパーキャパシタが、短い継続時間のピーク出力パルスを提供することができる、別々のエネルギー蓄積ユニットと電源ユニットを提供することである。

**【0260】**

スーパーキャパシタは、電極/電解質の界面の電気化学 2 重層内にエネルギーを蓄積するタイプのキャパシタである。スーパーキャパシタは、従来の電池よりはるかに高い出力密度を有し、かつ、重量と体積について、はるかにより多くのエネルギーを蓄積することができ、また、そのエネルギーを高い放電率で、または通常のキャパシタより長い期間にわたって送達することもできる。電池と組み合わせて使用した場合、高い電流を伴う高度に効率的なエネルギー源となることができる。スーパーキャパシタが、従来の電池に対して有する利点のいくつかは、次の通りである。すなわち、ほとんど無制限に充電および放電することができること、放電率が高いこと、および高い放電電流を提供可能であることがある。

**【0261】**

スーパーキャパシタは、本質的にはエレクトリックダブルレイヤキャパシタ (EDLC) であり、電解質が導体物質と接触したときに生じる電荷の分離を用いる。外部出力源によって生じる電極における電子の蓄積または消耗は、電解質のイオン化学種によって相殺される。これらのシステムにおける電荷の分離は、分子の大きさのオーダーにあるので、結果的に生じる単位面積あたりのキャパシタンスは大きい。質量または電荷の移動は界面を横切っては行われず、したがって、電池に対するスーパーキャパシタの利点は、何百万というサイクルを送達し、かつ、高い電流ドレインとサイクリング効率を維持することができるということである。

(89)

ある。しかし、2重層キャパシタの制約は、水性電解質では1 V、有機電解質では2.5 Vに制限される、セルの低い電圧である。高表面積電極により、より高いキャパシタンスが得られる。さらに高度に多孔質の電極は、より大きな内部の有効表面積を提供する。したがって、カーボンは、高表面積で、コストが安く、容易に入手可能なので、電極として使用される一般的な物質である。

**【0262】**

$\text{RuO}_2$  および  $\text{IrO}_2$  などの金属酸化物は、電極の潜在的な候補として研究された。 $\text{RuO}_2$  のサイクルボルタモグラムは、この金属酸化物で生じる一連の酸化還元反応のために、通常のキャパシタのようにほぼ矩形である。750 F/g 程度に高い特定のキャパシタが、低温で作成された  $\text{RuO}_2$  について報告された。しかし、これらの電極のコストは、これらの電極が市場で迅速に成長するには、制限ファクタであった。スーパーキャパシタの電解質は、水性の酸または有機電解質とすることができる。有機電解質の利点は、より高い電圧が達成可能なことである。水性電解質の提供する電圧はより小さいが、より安価で、より高いコンダクタンスを有する。

**【0263】**

本発明によるスーパーキャパシタの電極は、高表面積のカーボン上に分散した  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (水酸化ルテニウム水和物 (hydrous ruthenium hydroxide)) である。50:50 Pt-Ru/カーボンブラック触媒の水和ルテニウム酸化物相は、直接メタノール燃料電池のメタノール電気酸化と、改質ガスを燃料として使用するプロトン交換膜燃料電池の水素酸化の役割を担う。

**【0264】**

スーパーキャパシタ物質は、電解質、セパレータ、および電極間の接着層として作用する、プロトン伝達ポリマー膜 (NAFION (登録商標) 117 など) の上の印刷層として製造することができる。スーパーキャパシタの特性は、電池の高いピーク出力に必要な特性に整合するように調整される。その結果、スーパーキャパシタは、体積が小さく、有効出力密度が高い、ハイブリッド電源装置内に一体化するのに適切に形成される。

(90)

## 【0265】

## (実施例)

以上の記述と以下の実施例は、いくつかの物質を、その物質の例証のために商品名を使用することによって参照している。しかし、本発明の実施形態は、そのような特定の物質を使用することによって限定されるものではない。

## 【0266】

例えば、TEFLON (登録商標) (デュポン社 (E. I. duPont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) は、疎水性ポリマー、より具体的には、テトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマーを指す。NAFION (登録商標) (デュポン社 (E. I. duPont de Nemours) [米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) 所在]) は、疎水性プロトン伝達ポリマーを指し、具体的には、硫化過フルオロハイドロカーボン (sulfurated perfluorohydrocarbon) ポリマーを指す。

## 【0267】

また、本記載および実施例は、商品名を参照することによって、様々な形態のカーボンを参照する。これらのカーボン担体の一般的な特性を、表2に列挙する。SHAWINIGAN BLACK (登録商標) は、シェブロンケミカル社 (Chevron Chemical Co.) [米国テキサス州ヒューストン (Houston) 所在] から入手可能なアセチレンブラックである。VULCAN (登録商標) XC-72 は、カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレッタ (Alpharetta) 所在] から入手可能であり、グラファイトの形態で入手可能である。ノリット (NORIT) SA-3 は、やはりカボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレッタ (Alpharetta) 所在] から入手可能な活性カーボンである。PWA は、キャルゴンカーボン社 (Calgon Carbon Corp.) [米国ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) 所在] から入手可能な活性カーボンである。BLACKPEARLS (登録商標) は、カボット社 (Cabot Corp.) [米国ジョージア州アルファレッタ (Alphar

(91)

e t t a) 所在] から入手可能であり、KETJENBLACK (登録商標) (登録商標) は、アクゾノベル (Akzo Nobel) [オランダ、アームルスフォルト (Amersfoort) 所在] から入手可能である。

【表 2】

表 2. 触媒支持体として使用されるカーボンブラック

カーボン源	粒径 (マイクロメートル)	BET 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
SHAWINIGAN Black (R)	0.055	80
VULCAN (R) XC-72	0.039	240
グラファイト化 VULCAN (R) XC-72	0.5*	100*
ノリット SA-3	22	700
PWA	22	820
BLACKPEARLS (R)	0.4	1400*
KETJENBLACK (R)	0.4	1400*

\*これらの値は概略値

グラホ 1300 (GRAFO 1300) とグラホ 1322 (GRAFO 1322) は、それぞれ 20 重量%および 22 重量%のカーボンを含む水性分散であり、フックス・ルブリカント (Fuchs Lubricant) [米国イリノイ州ハーヴィー (Harvey) 所在] から入手可能である。GFAFO 懸濁液は、これらのカーボン分散の長期安定性を助けるために、同じセルロースをベースとする結合剤システムを使用した。この結合剤は、約 300°C で分解し、長い貯蔵安定性を有する。GFAFO 1300 は、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) の分散であり、グラホ 1322 は、VULCAN (登録商標) XC-72 の分散である。

## 【0268】

これらの GFAFO 分散は、わずかにアルカリ性であり、pH は約 9 である。結合剤の性質のために、pH 約 6 以上でのみ安定である。これは、Pt ( $\text{NH}_3$ )<sub>4</sub> ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> を白金前駆体として使用して Pt/C 電極触媒を作成するとき、溶解した塩が、中性の pH を有するので、問題ではなかった。

## 【0269】

1.  $\text{MnO}_x$ /C 担持電極触媒粒子

$\text{MnO}_x$ /C 複合体電極触媒の実施例の 2 つのグループが、初めに、本発明に

(92)

より準備された。表 3 に示した第 1 グループは、超音波エアロゾルの生成と、ホットウォールリアクター（管状炉）においてエアロゾルを加熱することとによって、調製された。表 4 に示した第 2 グループは、噴霧乾燥機において加熱されたエアロゾルを生成するために、噴霧ノズルを使用して調製された。空気は、全ての実施例でキャリアガスとして使用された。

【表 3】

表 3. 超音波で生成された電極触媒のための実験条件

実施例 番号	前駆体	追加界面活 性剤	リアクター 温度 (°C)	Mn (wt. %)	前駆体温 度 (wt. %)
19A	KMnO <sub>4</sub>	なし	400	10	5
19B	Mn 窒化物	なし	350	10	5
20A	KMnO <sub>4</sub>	なし	350	10	5
20B	KMnO <sub>4</sub>	なし	350	10	5
23A	KMnO <sub>4</sub>	0.017	350	10	5
24A	KMnO <sub>4</sub>	0.034	350	10	5
27A	Mn 窒化物	0.049	350	10	5
28B	KMnO <sub>4</sub>	0.049	300	10	5
28D	KMnO <sub>4</sub>	0.049	250	10	5
28E	KMnO <sub>4</sub>	0.049	200	10	5
29B	Mn 窒化物/ KMnO <sub>4</sub>	0.012	350	10	5

【表 4】



(93)

表 4. スプレーノズルで生成された電極触媒のための実験条件

実施例番号	前駆体	追加界面活性剤 (wt. %)	リアクター温度 (°C)	Mn (wt. %)	前駆体濃度 (wt. %)
30A	KMnO <sub>4</sub>	0.078	208	10	5
30C	KMnO <sub>4</sub>	0.078	208	10	5
34B	KMnO <sub>4</sub>	0.078	208	10	5
41A	KMnO <sub>4</sub>	0.083300	315	10	5
41B	KMnO <sub>4</sub>	0.006700	315	10	5
41C	KMnO <sub>4</sub>	0.083300	315	20	5
41D	KMnO <sub>4</sub>	0.083300	315	10	5
44B	なし	0.000000	208	-	5
44C	KMnO <sub>4</sub>	0.001600	208	5	5
44D	KMnO <sub>4</sub>	0.001600	149	5	5
44E	KMnO <sub>4</sub>	0.001600	149	10	5
44F	KMnO <sub>4</sub>	0.001600	208	10	5
44G	KMnO <sub>4</sub>	0.001600	208	10	5
47A	なし	0.000000	208	-	10
47B	なし	0.000000	208	-	5
47C	なし	0.000000	208	-	2.5
47D	KMnO <sub>4</sub>	0.000000	208	10	2.5
47E	KMnO <sub>4</sub>	0.001600	208	10	2.07

## 【0270】

表 3 および表 4 に列挙した全ての実施例のカーボン前駆体は、GFAFO1300 であった。水性分散は、陰イオン界面活性剤も含む。陰イオン界面活性剤 (TRITON (登録商標) X-405、シグマ - オールドリッチ (Sigma-Aldrich) [米国ミズーリ州セントルイス (St. Louis) 所在]) の追加量が、表 3 および 4 に示したように、実施例のいくつかに追加された。TRITON (登録商標) X-405 は、水に融解したポリオキシエチレン (40) - イソオクチルフェニルエーテルの 70 重量% 溶液である。GFAFO1300 は、水に懸濁しており、以前に水に融解した Mn 前駆体が、攪拌しながら、ゆっくりカーボン懸濁液に追加される。界面活性剤は、Mn 前駆体の前にカーボン懸濁液に追加され、Mn 前駆体が追加されたとき、沈殿を低減する。全ての実施例の反応温度は、約 400°C より低く維持されるが、その理由は、高過ぎる温度 (例えば約 600°C を超える) は、空気がキャリアガスとして使用されたとき、カーボンをバーンオフすることがあるからである。

## 【0271】

(94)

より具体的には、噴霧ノズル生成（表 4）のために、 $\text{MnO}_x/\text{C}$  粉末のバッチが、以下の方式で、噴霧乾燥装置に調製された。35.6 kg (78.3 lbs) のカーボンペーストが、バッチング管に追加された。次いで、65 kg (143 lbs) の脱イオン水が、カーボンペーストに追加され、完全に混合された。0.13 kg (0.286 lbs) の非イオン性界面活性剤が、混合物に追加され、混合物は、約 10 分間攪拌された。別の管では、2.27 kg (5 lbs) の過マンガン酸カリウム (potassium permanganate) が、65 kg (143 lbs) の脱イオン水に融解された。溶液は、 $\text{KMnO}_4$  が融解するように、20 分間混合された。次いで、 $\text{KMnO}_4$  溶液は、カーボンペーストにゆっくり追加された。

#### 【0272】

図 31 は、実施例 23A（表 3）の走査電子顕微鏡 (SEM) 顕微鏡写真を示す。図 31 に示した粒子モルフォロジーは、超音波によって生成したサンプルには一般的である。粒子は、球状の形状を有し、粒子の粒径は、約  $0.3\ \mu\text{m}$  と  $10\ \mu\text{m}$  の間で変化する。担体相は、第一級カーボン粒子からなる。透過型電子顕微鏡法 (TEM) は、担体相が、多孔質構造を有することを示した。

#### 【0273】

粒子は、超音波または層内に圧延することによって粒子を圧縮するなど、機械的な力によって、より小さな凝集体に部分的に解離させることができる。図 32 と 33 は、超音波生成によって生成された通常の電子触媒粉末に対する超音波誘導解離を示す。図 32 は、ソニフィケーションによって二次粒子を破壊する前の粒径分布を示し、図 33 は、ソニフィケーション後の同じ粉末を示す。

#### 【0274】

図 34 は、噴霧乾燥粉末の粒径分布を示す。二次粒子は、より大きく、最高で  $20\ \mu\text{m}$  の直径を有するが、粉末は、約  $5\ \mu\text{m}$  の平均粒径を有する。二次粒子の相違は、2つのエアロゾル生成手法に典型的な小滴の粒径に関係する。

#### 【0275】

BET 窒素吸収法を使用して、超音波と噴霧ノズルによって生成された電極触媒粉末の表面積と空隙率を測定した。結果を表 5 に要約する。超音波で生成した

(95)

サンプルを比較した場合、変換温度は、表面積に影響を及ぼすことが明らかである。実施例 19 A は、 $400^{\circ}\text{C}$  で変換し、 $93\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有するが、一方、19 B は、 $350^{\circ}\text{C}$  で変換し、 $37\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する。しかし、さらに  $300^{\circ}\text{C}$  および  $250^{\circ}\text{C}$  まで温度を下げても、触媒表面積は、著しく減少しなかった。

## 【0276】

また、界面活性剤の存在が、表面積に影響を与えることが明らかである。同一の変換温度において、前駆体溶液に付加的な量の界面活性剤を有するサンプル（実施例 29 B）は、付加的な界面活性剤を有さない同じ粉末（実施例 19 B）より、40% 小さい表面積を有する。

## 【表 5】

表 5. 電極触媒の表面積

実施例	生成方法	BET 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均細孔直径 (nm)
19A	超音波	93	-
19B	超音波	37	-
28B	超音波	19	-
28D	超音波	24	-
28E	超音波	19	-
29B	超音波	25	-
34B	超音波	21	-
41A	スプレーノズル	21	-
41B	スプレーノズル	21	-
41C	スプレーノズル	17	-
41D	スプレーノズル	22	-
44C	スプレーノズル	28	20
44D	スプレーノズル	29	19
44E	スプレーノズル	24	17
44F	スプレーノズル	24	20
44G	スプレーノズル	24	21
44H	スプレーノズル	36	9
47A	スプレーノズル	36	23
47B	スプレーノズル	36	23
47C	スプレーノズル	33	23
47D		24	18
47E		25	16

界面活性剤を含まない純粋なカーボンのサンプルは、最高の約  $35\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する。したがって、 $\text{MnO}_x$  の前駆体が溶液に存在することにより、表面積は小さくなり、Mn を含んでいるサンプルの表面積は、 $20\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$

(96)

g のオーダーにあり、これは、同じ変換温度において超音波で生成されたサンプルの表面積に匹敵する。

## 【0277】

したがって、選択したエアロゾル生成方法は、主に、粒径の分布に影響を与えるが、一方、変換温度は、主に、 $\text{MnO}_x/\text{C}$  粒子の表面積に影響を与える。しかし、 $300^\circ\text{C}$  より低い温度での表面積に対する変換温度の効果は、最小限である。準備条件の関数として、触媒の細孔粒径分布には、著しい変化は観測されなかった。全ての噴霧ノズル生成サンプルに対して、平均細孔粒径は、 $20$  ナノメートルのオーダーであり、これは、有意なマイクロ空隙率のない二次カーボン担体相を示す。

## 【0278】

また、XPS 分析も、これらの  $\text{MnO}_x/\text{C}$  粉末に対して実施された。XPS (X線光電子分光法) 分析は、電子触媒の表面組成と Mn の酸化状態に関する情報を提供する。XPS スペクトルの 3 つの特性が、異なる条件下で生成されたサンプルを比較するために分析された。

## 【0279】

- 1) Mn の酸化状態を示す  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  光電子の結合エネルギーの位置；
- 2)  $\text{MnO}_x$  分散の指示、または分散した  $\text{MnO}_x$  の平均粒径のモデルをベースとした計算のために、サンプル間で直接比較した、 $\text{Mn } 2p_{3/2}$  と  $\text{C } 1s$  光電子ピークの相対強度；

## 【0280】

- 3) C 担体に結合された  $\text{O } 1s$ 、Mn に結合された  $\text{O } 2s$ 、および前駆体形成に使用された界面活性剤において結合された  $\text{O } 3s$  に関する  $\text{O } 1s$  光電子ピークの異なる結合エネルギー間の比率。

## 【0281】

2 つの市販されている触媒が、本発明の粉末との比較のために評価された。それぞれは、商業製造業者から入手可能であり、亜鉛-空気電池の応用分野において使用される、標準的な  $\text{MnO}_x/\text{C}$  粉末であった。3 つの標準物質も、電極触媒における Mn の酸化状態を特定するために、分析された。(  $\text{MnO}_2$  粉末、M

(97)

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  粉末、および  $\text{KMnO}_4$  粉末)。

### 【0282】

準備条件、スペクトルの記録、およびデータ処理は、全てのサンプルに対して同一であった。サンプルは、粉末を、表面のCとOの不純物を除去するために、以前に  $\text{HNO}_3$  において洗浄されたインジウム (In) フォイル (99.9%) 内に押し込むことによって、XPS分析のために調製された。

### 【0283】

3つの制御サンプル ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、および  $\text{KMnO}_4$ ) と全ての電極触媒粉末のXPSスペクトルは、アルミニウム陽極 ( $\text{Al}$   $K_{\alpha}=1486.7\text{ eV}$ 、 $225\text{ W}$ ) を使用して、 $80\text{ eV}$  のパスエネルギーの  $\Delta E$  = 一定モードで機能する、AXIS HSi (Kratos Analytical) 分光計に記録された。分析室の残りの圧力は、 $1 \times 10^{-9}\text{ Torr}$  であった。ピーク的位置は、 $\text{C } 1s = 284.6\text{ eV}$  の結合エネルギーに対して推定された。電子レベルによって示した、以下のXPSのピーク、すなわち  $\text{Mn } 2p$ 、 $\text{C } 1s$ 、 $\text{O } 1s$  および  $\text{K } 2p$  が記録された。1つの調査走査が、高解像度スペクトルが獲得される前に、制御サンプルと電極触媒粉末に対して、 $75 \sim 1175\text{ eV}$  結合エネルギーの範囲で獲得された。実験の強度は、滑らかな元のピークについて測定した、対応するピークの領域から推定された。 $\text{Mn } 2p$  と  $\text{K } 2p$  のピークのピーク領域は、 $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  の両方のピークの領域を含む。

### 【0284】

スペクトルが、制御サンプルに対して獲得され、その結果を表6に示す。 $\text{KMnO}_4$  のXPSスペクトルにおける  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  のピークは、2つのピークからなり、したがって、 $\text{Mn}$  の2つの異なる酸化状態が存在する。

### 【表6】

(98)

表 6. コントロールサンプルの XPS データ

サンプル	Mn 2p <sub>3/2</sub>	O 1s (eV)	K 2p <sub>3/2</sub>	C 1s (eV)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.6	529.6	-	284.6
MnO <sub>2</sub>	641.8	529.4	-	284.6
KMnO <sub>4</sub>	641.5	529.8	290.8	284.6
	644.0		293.0	

Mn 2p<sub>3/2</sub> の結合エネルギーに関する文献データは、以下のように、結合エネルギーが、Mn の酸化状態に依存することを示す。

## 【0285】

Mn (I I)      MnO 中   640.6 eV

Mn (I I I)    Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中   641.6 eV

Mn (I V)      MnO<sub>2</sub> 中   642.6 eV

成分の酸化状態が進んでいるときの XPS 結合エネルギーの増大は、様々な物質に対して、一般的に観測される傾向である。Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における Mn の酸化状態は、Mn (I I I) であり、MnO<sub>2</sub> では、Mn (I V) なので、後者の結合エネルギーは、前者の化合物より大きくなるはずである。しかし、実験データは、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MnO<sub>2</sub> の制御サンプルにおける Mn 2p<sub>3/2</sub> 光電子に対して、同一の結合エネルギー（実験誤差の範囲内）を示している。

## 【0286】

しかし、MnO<sub>2</sub> は、強力な酸化剤なので、表面付近の Mn の平均的な酸化状態が、Mn (I V) より劣ることは、驚くにはあたらない。他の可能な理由は、X線に誘導された還元が、X線ビームに暴露された MnO<sub>2</sub> 粉末に対して起きる、というものである。

## 【0287】

以上の XPS の結果は、Mn (I I I) と Mn (I V) の酸化状態が、明瞭には区別できないことを示す。しかし、より大きな結合エネルギーに対する一般的な傾向は、より高い Mn の酸化状態を示す。

## 【0288】

表 7 は、2 つの市販されている電極触媒サンプルである、サンプル 1 A と 2 A に対する、Mn 2p<sub>3/2</sub>、O 1s、および C 1s の結合エネルギーに関

(99)

する情報を含む。

【表 7】

表 7. 市販の電極触媒のサンプルの XPS データ

サンプル	Mn 2p <sub>3/2</sub> ピーク位置 (eV)	K 2p <sub>3/2</sub> ピーク位置 (eV)	O 1s ピーク位置 (eV)
1A	642.3	292.2	529.7-57% 532.1-43%
2A	642.4	292.7	529.8-62% 531.9-35% 534.6-3%

Mn 2p<sub>3/2</sub> の結合エネルギーの比較は、サンプル 1A では 642.3 eV、サンプル 2A では 642.4 eV であり、著しい相違を示していない。この結合エネルギーは、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制御化合物の Mn (III) に対して観測された結合エネルギー 641.6 eV より、0.7 eV 高い。両方の市販されている電極触媒に対して観測された Mn 2p<sub>3/2</sub> の結合エネルギーは、文献データによれば、Mn (IV) 酸化状態に相当する、642.6 eV の位置に非常に近い。MnO<sub>2</sub> 制御サンプルに対して観測された、X線誘導還元効果は、電極触媒サンプルに対して、より小さく表されるか、または全く存在しない、という可能性が非常に高い。高度に分散し、かつ、導電性カーボン表面と密接に接触している MnO<sub>2</sub> 化学種は、高度に結晶質の MnO<sub>2</sub> 化合物より、X線誘導還元を受けにくいということを推測することができる。

## 【0289】

したがって、市販されている電極触媒の平均的な Mn 酸化状態は、Mn (III) と Mn (IV) の間であり、最も可能性が高いのは Mn (IV) である。Mn 2p<sub>3/2</sub> の結合エネルギーの位置は、本発明による電極触媒を評価するとき、電極触媒の活性に好適である Mn の酸化状態を達成するための基準として使用することができる。XPS で測定した Mn の酸化状態は、実際の状況における酸化状態とは、わずかに異なる可能性がある。

## 【0290】

表 8 は、電極触媒の実施例 19A～34B (表 3 および 4) に対する XPS データの概要を含む。実施例 30D (実施例 30A を大気中で 1 時間 250℃まで

(100)

さらに加熱したもの) の XPS データと実施例 33A (実施例 30A を大気中で 1 時間 170℃までさらに加熱したもの) も、含まれている。

【表 8】

表 8. 電極触媒のサンプルの XPS データ

実施例	Mn 2p <sub>3/2</sub> ピーク位置 (eV)	K 2p <sub>3/2</sub> ピーク位置 (eV)	O 1s ピーク位置 (eV)
19A	642.4	292.6	529.9-59% 531.3-32% 533.0-9%
19B	642.0	293.0	529.8-21% 532.2-79%
23A	642.3	292.8	528.9-59% 532.2-41%
28D	642.3	292.8	530.0-30% 531.3-26% 532.9-44%
28E	642.1	293.1	529.9-22% 531.3-42% 533.1-36%
29B	641.4	292.9	-
30A	642.6	293.0	528.9-21% 532.2-79%
30C	642.2	292.8	528.9-21% 532.2-79%
30D	641.5	292.9	-
33A	641.3	293.0	-
34B	642.3	293.0	-

前駆体 (実施例 19B および 29B) として Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と共に得られたサンプルの Mn 2p<sub>3/2</sub> のピーク位置は、市販されている電極触媒と比較して、0.4 eV ~ 1.0 eV だけ低い。電極触媒 19A、23A、28D、30A、30C、および 34B の大半の Mn 2p<sub>3/2</sub> 結合エネルギーは、市販サンプルの位置と同様である。この結果は、これらのサンプルにおける Mn の酸化状態は、Mn (IV) であり、一方、実施例 19B および 29B における Mn の酸化状態は、結合エネルギー値が、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制御サンプルの値により近いために、Mn (III) により近いことを示す。実施例 19B および 29B は、KMnO<sub>4</sub> とは対照的に、Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を含んでいる前駆体の調合物を元とするので、異なる前駆体の調合物が、電極触媒における異なる MnO<sub>x</sub> 表面化学種をもたらし、したがって、異なる触媒活性をもたらすことは、明らかである。Mn



(101)

(I V) に近い平均的な酸化状態は、これ以降電極触媒活性と共に議論する、サンプルの電極触媒活性にとって、最も好適である可能性が高い。

## 【0291】

実施例 30 D および 33 A では、熱処理 (実施例 30 A) 前の対応する相当物と比較して、より低い  $Mn\ 2p_{3/2}$  結合エネルギーへ、約 1.0 eV シフトしている。これは、後熱処理により、 $Mn\ (IV)$  が  $Mn\ (III)$  の酸化状態に還元され、したがって、望ましくない可能性があることを示す。

## 【0292】

実施例 19 A の  $O\ 1s$  スペクトルは、前駆体の変換が完了している実施例の特性である。したがって、各サンプルに対する異なる  $O\ 1s$  光電子のピークの比率を使用して、 $MnO_x$  結晶表面と、 $MnO_x$  結晶によって覆われていないカーボン担体表面との比率を推定することができる。 $O\ 1s$  ピーク強度のわずかに 9% が、噴霧変換中に反応しなかった界面活性剤からの酸素の存在に関係付けることができる。他の制限される場合である実施例 19 B については、532.2 eV の  $O\ 1s$  ピークは、 $O\ 1s$  ピーク強度の約 80% を占め、 $NO_3$  化学種の  $O$  に対応し、その存在は、前駆体が完全に変換されていないことを示す。実施例 19 B は、以下で議論するように、実施例 19 A に比較して、著しくより低い電極触媒活性を示す。

## 【0293】

実施例 19 A、28 D、および 28 E の調製条件の唯一の相違は、噴霧変換温度である。 $O\ 1s$  領域と比較して、実施例 19 A (400°C) では、界面活性剤の存在に関連する有意な  $O\ 1s$  ピークは存在しないが、実施例 28 D (250°C) および 28 E (200°C) では、ピーク (533.2 eV) は、 $O\ 1s$  強度の 30~40% を占める。

## 【0294】

したがって、噴霧変換温度は、触媒粉末の界面活性剤の存在に影響を与える。残りの界面活性剤は、活性  $MnO_x$  化学種の上またはカーボン表面上に付着するので、サンプルの触媒活性に潜在的に影響を及ぼすことがある。したがって、界面活性剤の最終的な負の効果を最小限に抑えるために、より高い変換温度を使用

(102)

すべきであるか、または、噴霧溶液における界面活性剤の存在を最小限に抑えるべきである。

## 【0295】

また、XPSデータは、カーボン担体表面上の $\text{MnO}_x$ 化学種の分散に関する情報も含む。この情報は、 $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$ の相対強度に間接的に含まれる。分散に関する情報を引き出すために、サンプルのバルク組成、BET表面積、および単一層分散に対して理論的に計算された相対強度など、いくつかの他のパラメータが、電極触媒に対し必要である。

## 【0296】

表9は、原子吸収分光法(AAS)とX線蛍光法(XRF)の両方によって分析されたサンプルのバルク組成に関する情報を含む。XRFのデータは、一般に、AASデータと比較して、MnとKに対し、より高い値を示す。結果は、本発明の電極触媒粉末は、市販サンプルより、MnとKの両方の高い分子濃度を有することを示す。本発明の電極触媒に対するAASによる重量パーセント濃度の絶対値は、前駆体溶液の組成に基づいた、予測値に厳密に整合する。

【表9】

表9. バルク組成物のAAS/XRFデータ

サンプルあるいは実施例	Mn (wt.%)	K (wt.%)	Mn/C 割合 $\times 10^2$	K/C 割合 $\times 10^2$
1A*	1.78/2.80	0.90/1.47	0.40/0.64	0.28/0.48
2A*	6.00/9.54	2.67/3.87	1.44/2.32	0.90/1.37
19A	9.04/14.8	7.94/12.2	2.38/4.43	2.93/5.13
19B	9.06/14.9	2.48/3.70	2.24/4.00	0.86/1.40

\*従来技術

表10は、BET表面積に関するデータ、すなわち $\text{MnO}_x$ 化学種が単一層として分布し、かつ $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$ が、実験的に測定された値である場合には、 $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$ 相対強度の理論的に計算された値を含む。

## 【0297】

市販サンプル2Aは、高表面積活性カーボンを含む。本発明の電極触媒の全ては、上述したように、一次高表面積カーボン担体が、二次カーボン担体構造を形

(103)

成した後、大きさがより低表面積のオーダを有する。高表面積活性炭カーボン担体（サンプル 1 A および 2 A）は、非常に大きな度合いでマイクロ空隙を有する。一方、以上の実施例により形成された噴霧変換二次担体は主にメソ空隙を有する。

【表 10】

表 10. MnO<sub>2</sub> 粒子径の推定の XPS モデルデータ

サンプル/ 実施例	I (Mn 2p) / I (C 1s) (実験値)	I (Mn 2p) / I (C 1s) (一層)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	推定粒子径 (nm)	300mA/cm <sup>2</sup> の 放電電流に 置ける電圧 (V)
1A*	0.378	0.205	121	不均一な分散	—
2A*	2.803	0.340	713	不均一な分散	0.82
23A	1.188	1.754	93	2	1.02
30A	0.863	6.651	24	15	0.91
30C	1.090	6.651	25	12	0.95
30D	0.688	6.650	30	40	0.76

\*従来技術

予想される平均MnO<sub>x</sub> 粒径に関する情報は、 $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$  比強度の理論値および実験値を比較することによって求められる。XPS 比強度の変化、および実験データと理論的なそれとの比較はケルクホフ (Kerkhof) およびモーリン (Moulijn) の方法に基づいている (エフ. ピー. ジェイ. エム. ケルクホフ (F. P. J. M. Kerkhof) およびジェイ. エイ. モーリン (J. A. Moulijn)、J. Phys. Chem. 第 83 巻、(1979 年) 1612 頁)。この手法は前に分散触媒に適用したように (ピーアタナソバ (P. Atanasova) およびテイ. ハラシェフ (T. Halachev)、Applied Catalysis A; General 108 (1994) 123; ピー. アタナソバら (P. Atanasova et al.)、Applied Catalysis A; General 第 161 巻 (1997 年) 105 頁)、分散担体上の活性成分の分布について信頼性のある情報を提供する。 $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$  比強度の実験値が理論に近く、但しそれよりも低いときは、この XPS モデルによって粒径の予想が可能である。 $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$  比強度の実験値が理論値よりも高いときは、この XPS モデルによって正確な粒径を予想することはできな

(104)

い。しかし、これは選択的にカーボン担体の外部表面にある  $\text{MnO}_x$  種の分布が不均質なことを示唆するものである。

## 【0298】

サンプル 1 A および 2 A では、 $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$  比強度の実験値は理論よりも顕著に高い。したがって、カーボン担体の全表面が有効に使用されずに、 $\text{MnO}_x$  活性種は主としてカーボン担体の外部表面上に局在している。活性炭の表面はかなりの量の微細孔を含んでいるので、この結果は驚くべきことではない。このような粉末を形成するために用いる湿式プロセスの間、この多孔性は濡れ特性のため、液相からの前駆体の吸着には利用しにくい。

## 【0299】

対照的に、本発明の電極触媒の  $I(\text{Mn } 2p) / I(\text{C } 1s)$  比強度の実験値は理論値よりも低く、その偏差から、表 10 に詳細を示すように、各サンプルについて  $\text{MnO}_x$  の平均粒径を予想した。予想平均粒径は実施例 23 A の 2 ナノメートルから実施例 30 D の 40 ナノメートルまで変化する。実施例 23 A の結果は、活性種がカーボン担体の表面全体にわたって均一に付着し、 $\text{MnO}_x$  表面種はわずかに数層の単層であることを示唆している。分散は調製の条件によって変化し、関連するパラメータが噴霧生成の種類および噴霧変換温度であることは明らかである。しかし、XPS モデルのデータはカーボン担体表面にわたって付着が均一なことを表している。

## 【0300】

表 10 はまた、電極触媒のテストについての情報も含んでいる。放電電流  $30 \text{ mA} / \text{cm}^2$  での半セル実験において、本発明の電極触媒で調製した電極によって到達した電圧を、触媒の電極触媒活性度を比較するパラメータとして選んだ。

## 【0301】

図 35 は電極触媒の活性度と表 10 のデータの XPS 予想平均粒径との相関を示している。触媒の電極触媒性能と  $\text{MnO}_x$  の平均結晶子サイズとの間には線形の相関がある。図 35 で比較した全ての触媒（実施例 30 D を除く）は、同一の  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  結合エネルギーをもち、これは Mn の酸化状態が同一であるこ

(105)

とを示唆していることを特筆したい。XPSモデルに基づいて、市販触媒の $\text{MnO}_x$ のクラスタサイズを予想することはできなかった。なぜかなら、それらは不均一に分布しており、 $\text{MnO}_x$ が担体の外部表面に選択的に付着していたからである。しかし、サンプル2A触媒の電極触媒性能を図35中のデータと比較するならば、この電極触媒に対応する $\text{MnO}_x$ のサイズは約30ナノメートルである。

### 【0302】

XPS分析から導かれるMnの酸化状態と $\text{MnO}_x$ の分散についての情報の組合せは、 $\text{MnO}_x$ /C電極触媒の構造を明らかにし、電極触媒の性能を予測するのに価値のある情報源である。電極触媒の性能にとって最適なMnの酸化状態を獲得することは多分最も重要な必要条件であろう。しかし、活性種を分散を高めた形で形成するのもまた重要である。分散が高いほど、電気化学的な反応物に露出し、反応の触媒作用を及ぼす活性中心の数が多くなる。

### 【0303】

XPSで予想した平均結晶子サイズを確認するために、他のいくつかの分析技術を用いた。 $\text{MnO}_x$ の前駆体として300℃で $\text{KMnO}_4$ の超音波生成によって調製した照合サンプルのX線回折(XRD)スペクトルは、結晶構造を示唆するものを何も示さなかった。一般に、この結果はそのような種が形成されなかったか、その濃度および/またはサイズがXRDで検出するにはあまりにも小さかったことを示唆している。一般に、分散酸化物のXRD検出限界は結晶子サイズ約40～50ナノメートルである。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ベースの触媒(変換温度300℃)にはいくらか結晶構造が観察された。しかし、その特徴は同定するにはあまりにも弱く、XPSデータが示唆するように、これは触媒中の変換されない $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ の存在に関連している可能性がある。

### 【0304】

変換温度をさらに上げると、より明白なXRDピークを生成し、その位置は結晶質 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ あるいは $\text{Mn}_2\text{O}_3$ の形成に係わるものであった。一般に、これは変換温度が高すぎると(この点以外は同一の滞留時間で)、変換した $\text{MnO}_x$ 種の拡散と凝集によってXRDで検出可能な大きな結晶子が形成されることを示

(106)

唆する。1度そのような低分散構造が形成されると、電極触媒活性は大きくは期待できない。したがって、噴霧の生成方法、前駆体の組成、および変換温度などいくつかの噴霧生成パラメータの適切な組合せによってのみ、電極触媒の性能にとって最適な活性表面種の変換速度および拡散速度が確保できる。

#### 【0305】

XPSによる分散のデータの利点は多数の触媒粒子について平均した情報であることに関係する。触媒のモルフォロジーを高倍率の像で与えるTEMは、XPSで集めたデータを確認するために使用される。実施例23Aでは、サイズが1～2ナノメートルの小さなアモルファス $MnO_x$ 種が、一次カーボン粒子表面( $d=30\text{ nm}$ )上に観察された。粒子に実施したエネルギー分散分光測定(EDS)で、表面種がMnを含み、これらの種が粒子全体に均一に分布していることが確認された。

#### 【0306】

サンプル2AのTEM像は主としてカーボン担体の外部表面に付着した $MnO_x$ に起因する高コントラストの領域を示した。高倍率の像はこれらの $MnO_x$ 種のサイズが20～40ナノメートルで、それらは結晶質であり、カーボン担体の外部表面に存在することを示した。したがって、TEM観察によって $MnO_x$ 分散物についてのXPSデータおよび付着物の均一性が確認された。サンプル1AのTEM観察は同様の結果を示した。

#### 【0307】

また、実施例30Aに対応するサンプルを後熱処理した実施例30DのTEM観察も行った。表10に記載したように、実施例30AのXPS予想粒径は約10～15ナノメートルであり、一方実施例30Dでは約40ナノメートルであった。TEM像はカーボン担体の一部の領域には $MnO_x$ クラスタが多く分散しており、他の領域にはサイズ約50ナノメートルの大きな結晶子が形成している。大きなクラスタは $MnO_x$ 結晶子からなり、そのサイズは約10～15ナノメートルである。

#### 【0308】

このTEM観察はXPS予想平均粒径40ナノメートルと良い相関関係がある。

(107)

。加えて、これらの結果は本発明の電極触媒の構造についての非常に重要な事項、すなわち触媒の高温後処理によって $\text{MnO}_x$  結晶子を拡散し、大きな結晶子を形成し、活性相を著しく減少させることができることを指摘するものである。XPSで観察されるMnの酸化状態の変化と結びつければ、これは、後熱処理したサンプルの電極触媒活性が元の噴霧変換した対照物と比べて著しく低いことの明白な説明となる。

## 【0309】

電極触媒の活性に与える噴霧変換温度、界面活性剤の存在、前駆体の濃度、および添加剤の影響を実施例41A～47Eで系統的に分析した。以前のXPSの知見に基づいて、Mnの結合エネルギー位置をMnの酸化状態を表すものとして、および $I(\text{Mn}) / I(\text{C})$  比強度を $\text{MnO}_x$  種の分散を測定するものとしてサンプルの特徴付けを行った。比強度および $\text{O } 1s$  のXPSピークを界面活性剤の存在およびその電極触媒活性への影響度に関して分析した。

## 【0310】

図36は実施例19A～30Dの電子活性度とXPS比強度の関係を表している。この依存関係は異なる噴霧変換パラメータの電子活性度に及ぼす影響をさらに分析するための基準線として用いた。噴霧変換で生成した全てのサンプルで、BET表面積は類似しており、 $\text{MnO}_x$  クラスターの平均サイズのXPSモデル計算に大きな影響は与えないであろう。したがって、XPSの $I(\text{Mn}) / I(\text{C})$  比強度を比較することは、活性種の分散測定に十分なりうる。図36に見られるように、触媒の他の特性（表面積およびMn酸化状態）が同じならば、 $I(\text{Mn}) / I(\text{C})$  比強度が高いほどサンプルの電極触媒の性能が高い。

## 【表11】

(108)

表 11. 実施例 41A から 47E の XPS データ

実施例	スプレー 転化温度 (°C)	Mn (wt. %)	前駆体 濃度 (wt. %)	Mn2p <sub>3/2</sub> 結 合エネル ギー (eV)	I (Mn 2p) / I (C 1s) (実験 値)	300mA/cm <sup>2</sup> の放電電 流に置け る電圧 (V)
41A	315	10	5	642.2	0.71	0.91
41B	315	10	5	642.0	0.83	0.97
41C	315	20	5	641.9	1.39	0.85
41D	315	10	5	641.8	1.03	0.96
44C	208	5	5	641.7	0.33	0.99
44D	149	5	5	642.3	0.46	0.92
44E	149	10	5	642.3	1.03	1.01
44F	208	10	5	642.3	0.76	0.95
44G	208	10	5	642.2	0.86	1.00
47D	208	10	2.5	642.4	0.78	0.95
47E	208	10	2.1	642.2	0.86	0.97

大部分のサンプルのMn 2p<sub>3/2</sub>結合エネルギーは前に分析した電極触媒 (642.3 ± 0.1 eV) と同一であり、これはMn (IV) の酸化状態を示している。実施例 41C ~ 44C だけは結合エネルギーが上記の位置から著しくずれ、641.8 ± 0.1 eV である。したがって、後者のサンプルでは、Mn の酸化状態が低く、Mn (IV) とMn (III) の酸化状態の混合である可能性が高い。

## 【0311】

実施例 41A ~ 41D は実施例 31A および 30C と比べて、噴霧溶液中の界面活性剤のさまざまな量、Mn の重量% の変化、噴霧変換温度の影響を示している。実施例 30C と実施例 30C 41A とを比較すれば、高い変換温度は必ずしも触媒のモルフォロジーと性能に有益ではないという結論に達する。他のパラメータを一定に保ち、高い変換温度で実施した実施例 41A では、MnO<sub>x</sub> 分散と電極触媒の活性度が低い。

## 【0312】

加えた界面活性剤の量が低いほど分散性と電極触媒の性能が良いのは明らかである (実施例 41A を実施例 41B と比較されたい)。Mn の濃度を 2 倍にしても電極触媒性能の向上にはならない。逆に、Mn の濃度を 2 倍にした場合の電極触媒性能は一連の噴霧生成サンプルの中で最も低い。この結果は、10 重量% の



(109)

Mn表面被覆および約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ の担体表面積で、良好な $\text{MnO}_x$ 種の分散と被覆されないカーボン担体表面積が十分バランスしていることを示唆している。Mn濃度をさらに増加しても、 $\text{MnO}_x$ 中心の濃度を高くすることはあっても電極触媒の性能は向上しない。

### 【0313】

実施例41Aおよび41Dの調製条件は、実施例41Dが噴霧リアクターへの流量を少なくする以外は同一である。実施例41Dでは分散と電極触媒活性度が両方とも向上しているのは明らかである。この効果は分散で大きく（30%以上）、電極触媒活性度では中庸である。長い滞留時間は、後熱処理した実施例31Dと同じように、Mnの酸化状態を低くすることに留意されたい。高温で滞留時間を長くすると $\text{MnO}_x$ 表面種の好ましくない還元が起きる。

### 【0314】

どちらのMn濃度も5重量%である実施例44Cと実施例44Dとの比較では、変換温度を $208^\circ\text{C}$ から $149^\circ\text{C}$ に下げると、活性種の分散が良くなったが、触媒活性度は必ずしも改善されないことを示した（表11）。この観察をMn10重量%の触媒、実施例44E（ $149^\circ\text{C}$ ）と実施例44G（ $208^\circ\text{C}$ ）で確認した。この2つの実施例は著しく異なる分散をもち、実施例44Eで30%高かったが、電極触媒の性能は同一であった。この高分散—高活性度の相関関係からのズレの説明はO 1sのXPSスペクトルに見ることができる。

### 【0315】

このXPSデータから、実施例44Eの前駆体溶液中の $\text{KMnO}_4$ 濃度が高くなると溶液中に存在する界面活性剤を酸化する効果を有することが明らかである。実施例44Eの界面活性剤（ $533.2\text{ eV}$ ）に関するO 1sピークの比強度は実施例44Dに比べてはるかに低い。したがって、変換温度がかなり低くても（ $149^\circ\text{C}$ ）、界面活性剤のバーンアウトは非常に効果的である。明らかに、界面活性剤が触媒表面にまだ存在するならば、それは活性中心を遮断し、 $\text{MnO}_x$ 分散が適切であっても活性度は実施例44Dより低くなる。さらに実施例47DのO 1s XPSスペクトルと比較すると、加えた界面活性剤が完全に除去されれば、界面活性剤に関するO 1sピークの強度はさらに低くなる。

(110)

## 【0316】

前駆体溶液中の界面活性剤の濃度を低くすると、 $MnO_x$  クラスタ分散に良くない効果を及ぼす（実施例 30C と実施例 47D を比較せよ）。しかし、界面活性剤は存在すれば触媒毒として作用し、その量が少ないことの有益さは分散が低いことよりも重要であり、結果として得られる触媒活性度は同一である。したがって、高分子量の界面活性剤の量は前駆体の懸濁液中で最小にすべきである。

## 【0317】

噴霧ノズル生成で調製した実施例 44E は超音波で生成した実施例 23A と同等の高い性能を有する。実施例 44E は最低の変換温度  $149^{\circ}C$  で、最小の界面活性剤を添加し、 $Mn$  10 重量%、および溶液濃度 5 重量%で調製した。これらの特殊な条件（滞留時間など他の条件と共に）でも、カーボン担体上へ  $MnO_x$  活性種が形成され分布する十分な反応速度が確保されるようである。

## 【0318】

以前の噴霧変換サンプル（表面積  $254 m^2 / g$ ）に使用したカーボン担体に比べ、より大きな表面積のカーボン担体は、 $MnO_x$  吸収に利用できるより大きな担持表面を提供する。以前のカーボン担体で観察された噴霧変換後の表面積の縮小は約 10 倍のオーダーである。その表面積の縮小により、追加量の  $MnO_x$  の分散を高める十分な表面積がないので、 $MnO_x$  の担持を多くしても電極触媒の活性度にとって有益にはならなかった。したがって、より表面積の大きい、孔隙率の異なるカーボン担体を選び、 $MnO_x$  の担持が大きく、活性  $MnO_x$  種の分散の高い電極触媒の生成に適用できるか試験した。

## 【0319】

この結果の電極触媒実施例を表 12 に記す。KETJENBLACK（登録商標）サンプルはかなり粘度が高いので、カーボン濃度が 2 重量%に減少するまで水で薄めた。BLACKPEARLS（登録商標）サンプルは粘度がもっと低いので、カーボンが 4 重量%の濃度になるように水で薄めた。 $Mn/C$  比が 10% よりも高いサンプルには、サンプルの稀釈に使用する水に最初に溶解しておいた  $KMnO_4$  を加えた。全てのサンプルを入り口温度と  $KMnO_4$  の含有量を変化させながら加工した。

(111)

【表 1 2】

表 1 2. 高表面積カーボン電極触媒の実施例

実施例	カーボンブラック源	Mn (wt. %)	入口温度 T (°C)	重量 (g)	回収率 (%)
35A	KETJENBLACK (R)	10	208	400	82
35B	KETJENBLACK (R)	10	315	440	88
36A	KETJENBLACK (R)	15	208	530	94
36B	KETJENBLACK (R)	15	315	510	92
37A	KETJENBLACK (R)	20	208	600	93
37B	KETJENBLACK (R)	20	315	660	94
38A	BLACKPEARLS (R)	10	208	490	98
38B	BLACKPEARLS (R)	10	315	500	99
39A	BLACKPEARLS (R)	15	208	570	97
39B	BLACKPEARLS (R)	15	315	570	98
40A	BLACKPEARLS (R)	20	208	610	96
40B	BLACKPEARLS (R)	20	315	630	98

実施例は表 1 2 に記載した順序で並流 (c o - c u r r e n t) 噴霧乾燥機中で処理した。キャリアガスの圧力は  $5.63 \text{ kg/cm}^2$  (80 p s i) であり、カーボン懸濁物は噴霧ノズルに  $150 \sim 250 \text{ ml/分}$  の速度で送達した。

## 【0320】

$\text{MnO}_x$  は表面積の大きいカーボン材料の両方にうまく分散され、大表面積の電極触媒粉末を得た。図 3 7 および 3 8 はカーボンに付着した Mn 量に対する表面積の依存関係を表す。Mn 濃度を 10～20 重量%で変化させたとき、BET 表面積  $850 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$  の、両タイプのカーボン担体をベースにした触媒が得られた。変換温度は表面積に大きな影響を与えなかった。全ての場合において、依存関係には明らかな直線性があり、これはカーボン担体表面に  $\text{MnO}_x$  が均等に分布し、追加の凝塊および凝集効果をもたらすものと解釈される。

【表 1 3】

(112)

表 1 3. 高表面積カーボンブラックに基づいたサンプルの XPS データ

実施例	噴霧乾燥機入口温度 (°C)	Mn (wt. %)	Mn2p <sub>3/2</sub> 結合エネルギー (eV)	I (Mn 2p) / I (C 1s) (実験値)
35A	208	10	l. r. *	0.052
35B	315	10	641.6	0.143
36A	208	15	642.8	0.229
36B	315	15	644.1	0.257
37A	208	20	l. r. *	0.061
37B	315	20	643.2	0.330
38A	208	10	644.5	0.052
38	315	10	l. r. *	0.000
39A	208	15	643.1	0.269
39B	315	15	642.6	0.141
40A	208	20	n. a.	n. a.
40B	315	20	642.2	0.244

\* I. r. - 低溶解度

図 3 9 および図 4 0 は MnO<sub>x</sub> 種の分散 (XPS I (Mn) / I (C) 比強度の変化による) を、KETJENBLACK (登録商標) 担体 (図 3 9) および BLACKPEARLS (登録商標) 担体 (図 4 0) への Mn の担持および噴霧乾燥機の入り口温度の関数として比較したものである。サンプルの表面積も活性種の担持と変換入り口温度の関数として変化するので、分散の正確な比較はケルクホフ (K e r k h o f) およびモーリン (M o u l i j n) の XPS モデルを適用する必要がある。しかし、触媒のモルフォロジーと活性相の分布を最初に評価するには XPS I (Mn) / I (C) 比強度が使用できよう。

## 【0321】

両方の触媒担体で、入り口温度 315°C では、Mn 含有量に対して XPS I (Mn) / I (C) 比強度が直線的に増加するサンプルが生成される。入り口温度 208°C では 2 種類のサンプルの結果は非常に異なる。KETJENBLACK (登録商標) 担体では、入り口温度 208°C の XPS 値は 315°C よりも低い。一方、BLACKPEARLS (登録商標) 担体ではかなり高い。これらの結果は、カーボン担体の化学反応とモルフォロジーが活性種の形成とそれらの分布に大きな役割を有することを示唆している。この見解を支持するものは Mn 2p<sub>3/2</sub> 結合エネルギーの位置 (表 1 2) の XPS データである。実施例 40B、39B、および 36A など非常に少数のサンプルでのみ、結合エネルギーが

(113)

Mn (I V) 酸化状態のそれと同様である。実施例 3 5 B ではそれは Mn (I I I) 酸化状態に近く、一方、他のサンプルはかなり高い値を有する。これらの高い値は、変換されない前駆体が存在するか、または Mn (I V) 酸化状態より高い Mn O<sub>x</sub> の変換された種が存在するかのいずれかに起因するものであろう。

**【 0 3 2 2 】**

Mn O<sub>x</sub> / C 電極触媒の 2 つの追加グループを噴霧乾燥機を用いて調製した。表 1 4 に示すサンプルは並流れ噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥したもので、表 1 5 に示すサンプルは混合流噴霧乾燥機を用いて生成した。一般に、並流噴霧乾燥機の出口温度は約 2 0 0 °C に制限したが、これは粒子が曝される最高温度である。混合噴霧乾燥機では粒子はもっと長い時間滞留し、それらが導入ガス流に向かって動くにつれて、さらに高い上昇温度を体験する（入り口温度は出口温度よりも著しく高い）。2 つの異なる噴霧乾燥機の構成を用いることによって、Mn O<sub>x</sub> / C 電極触媒の特性および電気化学的な性能に及ぼす時間 / 温度の経歴の効果を比較することができた。

**【表 1 4】**

(114)

表 1 4 . 並流噴霧乾燥機でスプレー乾燥された電極触媒

サンプル	Mn (wt. %)	カーボン支持体	入口温度 (° F)	生産率 (g/hr)
105A	10%, 1% Ag	SHAWINIGAN BLACK (R)	400	590
103B	10% Mn	SHAWINIGAN BLACK (R)	400	560
104A	10% Mn	SHAWINIGAN BLACK (R)	600	700
103A	5% Mn	SHAWINIGAN BLACK (R)	400	570
103C	5% Mn	SHAWINIGAN BLACK (R)	600	680
104B	15% Mn	SHAWINIGAN BLACK (R)	600	560
104C	20% Mn	SHAWINIGAN BLACK (R)	600	648
106A	10%, 1% Ag	グラファイト化 VULCAN (R)	400	300
106B	10%, 1% Ag	グラファイト化 VULCAN (R)	600	260
105B	10% Mn	グラファイト化 VULCAN (R)	400	225
105C	10% Mn	グラファイト化 VULCAN (R)	600	195
108A	10%, 1% Ag	ノリット	400	900
108B	10%, 1% Ag	ノリット	600	600
106C	10% Mn	ノリット	400	200
114C	10% Mn	PWA	600	517
107B	10%, 1% Ag	PWA	400	975
107C	10%, 1% Ag	PWA	600	200
107A	10% Mn	PWA	400	700
115A	10% Mn	PWA	600	210
19A	10% Mn	PWA	400	-

表 1 4 に示すように、酸素を還元する  $\text{MnO}_x/\text{C}$  電極触媒を生成するために多くの異なるカーボン担体を使用した。異なるカーボン担体は、補聴器用電池から携帯デバイスなどの高出力電池まで変化するこれらの触媒の特殊な用途における性能と用途に異なる利点を提供する。使用するカーボン担体のそれぞれは異なる初期表面積をもち、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) の  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  から BLACK PEARLS (登録商標) および KETJENBLACK (登録商標) の  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲に及ぶ。さらに、噴霧乾燥に使用する懸

(115)

濁物中のこれらの担体の最初のカーボン粒径は大きく異なり、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) が 55 nm、BLACKPEARLS (登録商標) および KETJENBLACK (登録商標) が 400 nm、ノリット SA-3 および PWA が 22 ミクロンである。

## 【0323】

これら様々なモルフォロジーの担体全てをベースにした電極触媒が生成可能であることは、多様な担体を取り扱う噴霧乾燥生成法の柔軟性と、触媒調製法の汎用性を表している。

## 【表 15】

表 15. 混合流噴霧乾燥機でスプレー乾燥された電極触媒

サンプル	組成	カーボン支持体	入口温度 (° F)	生産率 (g/hr)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
135A	10% MnO <sub>2</sub>	PWA	400	276	300
135B	5% MnO <sub>2</sub>	PWA	400	645	386
135C	10% MnO <sub>2</sub>	PWA	375	639	455
136A	5% MnO <sub>2</sub>	PWA	375	501	490
136B	10% MnO <sub>2</sub>	PWA	350	675	400
136C	5% MnO <sub>2</sub>	PWA	350	780	380
137A	10% MnO <sub>2</sub>	PWA	300	648	380
137B	5% MnO <sub>2</sub>	PWA	300	324	370
161A	10% MnO <sub>2</sub>	PWA	375	-	220
161B	10% MnO <sub>2</sub>	PWA	300	-	300

MnO<sub>x</sub>/C 触媒の電気化学的な評価も実施した。電極は 50 mg/cm<sup>2</sup> の XC-35 からなるガス拡散層を使用して 20 mg/cm<sup>2</sup> の触媒で構成した。ニッケルメッシュの電流コレクターを 7 N の KOH 電解液および空気と共に、大気圧、室温で使用した。

## 【0324】

図 4 1 および図 4 2 はこれらのカーボンの電気化学的な活性度が BET 表面積が減少しても変化しない (実験誤差の範囲内で) ことを示している。これは、内部孔隙が大きな MnO<sub>x</sub> 凝塊によって閉塞されているか、または内部孔隙が最初から MnO<sub>x</sub> と接触しなかったかの理由で、内部孔隙を利用しない電気化学的な反応が起きたものと考えられる。さらに、これらのパラメータはあったにしても温度依存性が少ないことを示している。触媒の表面積は拡散の限界に影響するが

(116)

、活性種の特定の表面積が触媒の性能に大きな影響を与えるはずであることを理解するのは重要である。

### 【0325】

この電気化学的な試験結果は、図43にKETJENBLACK（登録商標）カーボン担体上の電極触媒について、図44にBLACKPEARLS（登録商標）カーボン担体上の電極触媒について、図45にSHAWINIGAN MLACK担体上、ノリット担体上およびPWAカーボン担体上から選んだサンプルについてプロットしている。その結果は、活性種の濃度および担体の種類に応じて、他の点では同一の噴霧乾燥条件で異なる電気化学活性を有するサンプルが生成することを示している。KETJENBLACK（登録商標）担体上の一連のサンプル中、最も電気化学的な性能の良いものは、低電流範囲においてはサンプル37Aであり、高電流範囲においてはサンプル35Bである（図43）。BLACKPEARLS（登録商標）カーボン担体上の一連のサンプル中、最も電気化学的な性能の良いものは、低電流範囲においてはサンプル40Bであり、高電流範囲においてはサンプル40Aである（図43）。図45に示したデータは、ノリットカーボンおよびPWAカーボン上に担持された電極触媒が、SHAWINIGAN MLACK上に担持された電極触媒に比べて、多分前者の担体の表面積がもっと大きいという理由で、より高い電気化学的な活性を有していることを表している。

### 【0326】

混合噴霧乾燥（表15）についての実験は、PWAカーボン担体上における $\text{MnO}_x/\text{C}$ 電極触媒の調製に焦点を当てた。図46の混合流噴霧乾燥で調製した $\text{MnO}_x/\text{PWA}$ 触媒の表面積のプロットは、ある臨界温度を超えたところで表面積が最大になり、次いで急減することを示している。 $\text{MnO}_x$ を担持した触媒はどちらも、 $191^\circ\text{C}$ （ $375^\circ\text{F}$ ）で最大に達するまで同様の表面積を有する。一度 $191^\circ\text{C}$ （ $375^\circ\text{F}$ ）の臨界温度を過ぎると、どちらの担持においても表面積が大きく失われる。 $\text{MnO}_x$  10重量%の触媒のほうで消失表面積が大きいが、これは多分表面種の凝集が濃度に比例するためであろう。表面に金属酸化物が増加すると分散が少なくなり、内部孔隙を閉塞する大きな凝塊が形成される



(117)

。

## 【0327】

多くの要因が、担持された $\text{MnO}_x$ 触媒の電気化学的な活性度に影響を及ぼす。噴霧変換条件、界面活性剤、カーボン担体、前駆体の濃度全てが電極触媒の性能に強い影響を及ぼす。

## 【0328】

前の $\text{MnO}_x$ 触媒で見られたように、触媒の表面積と電気化学的な活性度の間には直接の関係はない。図47に示すように、10mAでの電位の変化は大きくない。温度上昇によって表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ まで減少すると、10mAでの電位差はたった30mVである。これらの結果はもっと多くの考慮すべき要因があることを示唆している。また、電気化学的な活性度は触媒の表面積に大きくは依存しないので、異なる表面積と異なる孔サイズの分布を有する触媒は、稼動しているデバイス中での拡散限界を最小にするために、異なる利点を提供できることも重要な留意点である。

## 【0329】

図48および図49に示すデータは、サンプル間の電気化学的な性能のわずかな相違を示している。空気下と純酸素下での性能の比較は、電極におけるガス状およびイオン性種の拡散と移動の特性に関する情報を提供する。外部標準材料と比較して酸素と空気のプロット間の違いが少ないほど、所定の材料を担持した層の拡散性と移動性能が良い。したがって、層の厚さとカーボン担体表面上の金属酸化物種の担持の間には強い相互作用がある。速度論的に最大の性能を得るためには多数の活性部位が重要である（図49のターフェル図によって示されている）。しかし、電極触媒の単位質量あたり最適量の活性部位を有する電極触媒粉末を考慮すれば、活性部位の総計を増加するためにもっと多くの電極触媒を加えること（層の厚さが増加する）は、性能が高電流密度でオーム性のイオン性および／またはガスの移動によって制限される条件下では、層の性能にとって有害となり得る。

## 【0330】

これらのデータに基づき、触媒サンプル135Cおよび137Cを選び、補聴

(118)

器用の亜鉛-空気電池を予備試験するために4 kgの試験規模のバッチに拡大した。図50および図51は試験規模バッチの電気化学的な活性度を最初のサンプル運転と比較している。サンプル161A（サンプル135Cの拡大）の電気化学的な活性度はサンプル161B（サンプル137Aの拡大）と同様、再現性がなかった。これら2つの触媒の表面積が原因であろう。いくつかの説に見られるように、表面積は電気化学的な活性度には直接関係がないが、潜在的な問題を示唆しているかもしれない。触媒サンプル161Aの表面積は実験バッチよりも倍率2で小さく、以前経験したよりも大きな違いがある。実試験模バッチの粒径分布は、粒子がサンプル135Cおよび137Aよりもほとんど2倍のサイズであることを示している。さらなる調査で、2個の流体ノズルの空気流が約10%少なくなっていることが判明した。2個の流体ノズル中の高速ガスによるより大きな剪断力は小滴を生成するので、これは最も妥当性のある説明である。

#### 【0331】

金属-空気電池または燃料電池のためのガス拡散電極の場合、活性層はガスの触媒反応に責任があり、電源装置の性能も決定する。活性層は疎水性層に近接している。疎水性層は触媒部位へのガスの移動を助け、同時に、外部の湿気が電源装置を不均衡にすることを防止しながら、電解質がデバイスから「滲み出る」(weeping)ことを防止する。疎水性は電源装置構造の中で単一の疎水性層または傾斜のある疎水性層によって制御することができる。多くの場合、活性層は触媒とTEFLON（登録商標）もしくはテフロン（TEFRON）処理したカーボンブラックの混合物からなる。疎水性層は触媒反応に必要な種の移動を助ける成分と置き換えることができる。例えば、PEM燃料電池では、活性層はNAFION（登録商標）と共存する触媒であることが可能である。活性層は疎水性層と電解質の間の遷移部として働く。活性層の付着に係わる最も重要な課題は、活性層中の触媒の活性を維持すること、疎水性/移動補助と触媒成分の最適な組成を有すること、付着すべき正しい媒質/形状の処方を調製することである。この層の厚さ、ガスの触媒部位への到達、制御された疎水性が電源装置の性能を決定する。

#### 【0332】

(119)

活性層の付着技術は触媒粒子および疎水性成分の構造とモルフォロジーに依存する。サイズが約 25 ミクロン未満の粒径にはシリンジによる定量吐出がより適切であり、約 25 ミクロン以上のサイズの粒子にはスクリーン印刷、またはワイヤーコートによる塗布などの技術がよりふさわしい。付着技術はさらに処方組成を決定付ける。例えば、イソプロパノールはその低粘度と高い蒸気圧のため、シリンジによる定量吐出には適しない。

#### 【0333】

シリンジ定量吐出のための製剤の実施例を次のように生成した。酸化金属触媒を TEFRON (登録商標) 粉末と 5 : 1 の重量比に混合し、次いでアルファテルピネオール中に分散した。活性層は 20 ~ 40 重量%の固形分からなっていた。同様にカーボン上に担持され、かつイソプロパノール中に分散したテフロン処理ブラックと混合された金属酸化物を含むスクリーン印刷用の製剤を調製した。この製剤の固形分担持量は 10 ~ 40 重量%に変動した。

#### 【0334】

層の厚さはインク処方の活性材料の固形分担持および定量吐出中の描画速度によって制御することができる。層組成中の傾斜はインクの組成、描画速度および付着する下地層の数で制御することができる。

#### 【0335】

電極の反応速度は触媒の用法、分散および組成によって制御可能であるが、主として層の厚さ、層の組成および層の孔隙率に起因して、電源装置の電気抵抗の制限および移動性の制限が生じる。層の厚さは層中に担持する粉末の重量および付着方法を変えることで制御可能である。ひるがえって付着方法および層の組成は層の孔隙率および触媒層への到達し易さを決定する。これらの材料を印刷すると、活性層の担持を  $2 \text{ mg/cm}^2$  の少量から  $20 \text{ mg/cm}^2$  の多量まで印刷できる利点もある。この活性層担持の範囲は異なる性能領域で劇的な効果を発揮する。

#### 【0336】

電源装置によって得られるエネルギー密度は異なる層の容積、したがって様々な層の厚さに依存する。層が薄いほど、電源装置から得られる容積密度が高い。

(120)

金属-空気電池用に印刷された薄い層の実施例をいくつか以下に記す。

**【0337】**

移動プロセスを制御するために電極触媒と他の疎水性粉末を含むインクの処方を作製し、この材料の薄い層を作ること为目标にして、印刷した銀の電流コレクター表面上に付着した。電流コレクター下地に付着した活性層の端部周辺を観察した。端部の外観は粒子の特徴のあるモルフォロジーをはっきりと表し、層の厚さは約1粒子の厚さであった。

**【0338】**

最適の構造-性能の関係をすばやく決定できる結果、完全なガス電極を本発明によって製造することができる。このガス拡散電極は、その上に銀の電流コレクターを印刷した多孔質のガス拡散層からなる。電流コレクターの寸法は線幅40ミクロン、高さ15ミクロン、間隔300ミクロンである。電流コレクター/ガス拡散層上に付着した活性層は、ガスの化学変換に触媒作用する材料と、この層の疎水化を制御する材料とからなる。この層は厚さ約30ミクロンである。

**【0339】**

直接描画した層の電気化学的性能の特性は分極曲線によって定量化することができる。アルカリ条件下における空気電極の場合の、同じ材料を用いた、様々な異なる層の分極曲線が図52に示されている。実線は酸素中で測定した分極データで、点線は空気中で測定した分極データである。20mg/cm<sup>2</sup>の活性層を担持した構造体は、従来方法の、少量担持（薄い）の層は付着するはずのない技術を用いて付着した。他の活性層はシリンジによる定量吐出直接描画によって、一連の異なる担持量を付着した。空気中での5mg/cm<sup>2</sup>と12mg/cm<sup>2</sup>の異なる直接描画担持量は互いに同様の性能を有し、従来通りに付着した20mg/cm<sup>2</sup>の層よりも性能が低い。これは活性材料が少量しか存在しないことから予想できることである。しかし、空気中において、5mg/cm<sup>2</sup>の直接描画層は、層の構造が移動と触媒の利用特性が向上しているため、4倍の材料を有する従来の付着層と比べて、わずかに空気中の性能が低いだけである。したがって、実用的に有益なガスである空気中では、これら2つの層の性能は同等である。酸素中对空気中の電気化学的性能の相違（実際は酸素濃度依存性の測定）は層の

(121)

拡散特性を明らかにする。これらの実施例が示すように、一連の $\text{MnO}_x/\text{C}$ 触媒の電気化学活性度のデータは、最適な電極触媒の性能を獲得するには、使用する噴霧乾燥機の種類、特定の触媒担持、電極触媒の調製に使用するカーボン担体に応じて、異なる条件が必要なことを示している。これは、電極触媒粒子が経験する異なる温度-時間の履歴によるもので、したがって、異なる分散と種類の活性種が加工中に生成する。 $\text{MnO}_x/\text{PWA}$ サンプルの拡大実験結果は、条件が違えば生成する活性表面種を変化させるので、電気化学的性能の再現性を確保するためには噴霧加工のパラメータを注意深く制御する必要があることを示唆している。これは高い変換温度を用いるとき特に真実である。

【0340】

## 2. $\text{NiCoO}_x$ 二官能性電極触媒

酸素の還元/放出による二官能性電極触媒は複雑な電気化学触媒システムである。酸素放出と酸素の電気還元はともに非可逆反応である事実に基づき、これらの電極触媒は少なくとも2つの異なる種類の触媒活性中心を所有しなければならない。いくつかの可能性のある化学物質の中から、混合酸化物システム $\text{NiO}:\text{CoO}$  (1:2) を評価のために選んだ。これは最も複雑でない二官能性電極触媒であって、かつ例外的な活性と十分なサイクル寿命を示すものである。

【0341】

二官能性電極触媒のサイクル寿命は、酸素放出（セル充電）中のカーボン担体の破壊によって制限され、カーボンの「電気化学的燃焼」と言われる。グラファイトカーボンはアモルファスカーボンよりも酸素放出中の電気化学的酸化に抵抗性がある。 $\text{NiO}:\text{CoO}$ 複合体電極触媒は、通常、従来の活性炭素上の沈殿によって得られる。この方法で作った触媒を本発明と比較するために使用した。

【0342】

自己担持二官能性電極触媒に関して本発明を示すために実施例を調製した。これらの触媒の性能を、その触媒活性度と電極の周期について評価した。ガス拡散電極を調製する旧来の方法は触媒層をアセチレンカーボンと結合させることによる。以下の実施例で、電極はカーボンを一切使用しないで調製した。カーボンは結合剤としてTEFRON（登録商標）粉末に置き換えた。

(122)

## 【0343】

以下の実施例の触媒は超音波エアロゾル生成器を用いて調製した。触媒を製造するために使用する前駆体溶液は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (硝酸ニッケル) および $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (硝酸コバルト) で、 $\text{NiO}:\text{CoO}$ の比は1:2とした。

## 【0344】

カーボン担体上の触媒をグラホ 1300分散物と共にニッケルおよびコバルトの前駆体を使用して調製した。カーボン上に10~20重量%の $\text{NiO}-\text{CoO}$ を調製するためにグラホ 1300溶液を水で薄め、酸化ニッケルおよび酸化コバルト前駆体と、溶液中の固形分が5重量%となるように混合した。これらの前駆体溶液を300℃または400℃で処理して担持された触媒粒子を生成した。

## 【0345】

自己担持触媒には脱イオン水で希釈した同じニッケルおよびコバルト前駆体を使用した。これらの溶液を次いでトランスデューサを用いて超音波発生させ、400℃~600℃の範囲の温度で処理した。

## 【0346】

触媒の導電性を向上させるために、一部の触媒粒子に銀相(Ag)を導入した。銀はまた触媒処方において促進剤として働くことが知られている。触媒処方の銀含有量は1~80重量%で変化させた。

## 【0347】

$\text{NiO}:\text{CoO}$ 二官能性電極触媒の電気化学的な評価では、最初にスクリーニングのための電解質中での分極曲線を求めることと、実際にMH-空気システムを実施してサイクル寿命を試験するために、MH陽極を用いるラボ機能試験セルに組み込んだ。電極は触媒サンプルから従来の乾式粉末圧縮技術を用いて調製した。電極はガス拡散層と活性層からなる。ガス拡散層は、 $10\text{ cm}^2$ の型溝中に $300\text{ kg/cm}^2$ 、300℃でプレスした $50\text{ mg/cm}^2$ のテフロン処理したブラックからなる。活性層は、二官能性電極触媒とテフロン処理カーボンを3:1の比で混合した $10\text{ mg/cm}^2$ の混合物からなる。ガス拡散層および活性

(123)

層はNiメッシュ上に $300\text{ kg/cm}^2$ で高温でプレスした。電気化学的な測定は二官能性電極の最初の分極挙動に関するものであった。試験は室温で31重量%の水性KOH溶液中で行った。空気電極の動作表面に近く設置した亜鉛線をZn/ZnO基準電極として使用した。

## 【0348】

表16は噴霧熱分解技術を使用して作製した触媒をまとめたものである。表16には、異なる触媒サンプルの表面積、粒径( $d_{90}$ )およびXRD技術で一致したピークがリストしてある。

## 【表16】

表16. Nio-CoO 触媒の要約

サンプル	組成	温度(°C) /流量 (lpm)	表面積 ( $\text{m}^2$ /g)	XRD のピーク	PSD $d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
056064A	10%NiCoO <sub>x</sub> /カーボン	300/5	27.0	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2
087064B	20%NiCoO <sub>x</sub> /カーボン	300/5	42.0	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2
056066B	NiCoO <sub>x</sub>	400/5	3.0	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.4
056067A	20%NiCoO <sub>x</sub> /カーボン	300/5	31.0	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.0
056067B	20%NiCoO <sub>x</sub> /カーボン	400/5	36.0	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.7
105006A	NiCoO <sub>x</sub>	400/5	4.9	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.6
105006B	NiCoO <sub>x</sub>	500/5	9.7	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.5
105006C	NiCoO <sub>x</sub>	600/5	10.7	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Nio	4.0
109022A	NiCoO <sub>x</sub>	500/5	24.2	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
109022B	NiCoO <sub>x</sub>	600/5	11.5	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-
109028A	NiCoO <sub>x</sub>	600/45	29.3	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.8
109035A	1%Ag/NiCoO <sub>x</sub>	800/45	7.0	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ag, CoNiO <sub>2</sub>	5.2
109031A	10%Ag/NiCoO <sub>x</sub>	800/45	6.5	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ag, CoNiO <sub>2</sub>	4.7
109032A	50%Ag/NiCoO <sub>x</sub>	800/45	2.9	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ag, CoNiO <sub>2</sub>	5.5
109033A	80%Ag/NiCoO <sub>x</sub>	800/45	2.4	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ag	3.4
056107A	NiCoO <sub>x</sub>	600/45	28.8	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.4
056108A	NiCoO <sub>x</sub>	675/45	17.8	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.3
056109A	NiCoO <sub>x</sub>	750/45	11.9	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.5
056110A	NiCoO <sub>x</sub>	600/20	23.6	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Nio	4.9

サンプル056064A、087064B、056067A、056067Bは全てカーボン上に担持されている触媒であった。サンプル056066Aは同じユニット上に調製された自己担持触媒であった。電極を、自己担持二官能性触媒と、カーボンブラック上に担持した電極触媒と、旧来の沈殿手順で作った標準触媒で調製した。図53は試験電極の分極曲線を示す。点線は旧来の先行技術の

(124)

触媒で作った電極の分極曲線を示す。本発明によって調製した自己担持電極触媒が酸素還元において最も有利な性能を示しているのが見られる。同じ電極触媒の優位性は、図 5 4 に示されたように、酸素放出反応においても明白である。この場合、本発明の  $\text{NiO}:\text{CoO}$  電極触媒は最も低い陽極電位で酸素分子を放出させる。

#### 【0349】

この結果を所定の電流密度における陰極／陽極電圧の比（パーセントで表す）について再計算したものを図 5 5 に示す。図 5 5 はセルの充電／放電サイクル中のエネルギー損失に直接係わる、二官能性酸素電極の動電気効率（*v o l t a i c e f f i c i e n c y*）を表す。

#### 【0350】

酸素還元反応および酸素放出反応両方における、本発明の  $\text{NiO}:\text{CoO}$  電極触媒の優れた性能によって、この触媒で作った電極の動電気効率が最も高く、 $10\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$  の予想動作電流密度範囲において 65% から 62% の間である。55% を超える動電気効率は実用的であり、商用電池システムではそれが通常 60% を超えないので、これは非常に有望である。

#### 【0351】

この半セル分極のスクリーニング結果に基づき、さらに非担持二官能性電極触媒での実験をラボMH-空気セル中で行った。

サンプル 105006A～105006C は高温で実験室規模のユニットに作った。触媒の表面積は触媒の噴霧乾燥温度を上げることによって増加させた。これらの触媒サンプルの XRD スペクトルは異なる相、すなわち  $\text{NiO}$  相が  $600^\circ\text{C}$  で作った触媒 105006C 中に存在することを示した。

#### 【0352】

電極を触媒から上述のようにして作り、分極曲線を測定した。3つの触媒についてターフェル図をプロットした。ターフェル図はデルタ E（単位  $\text{mV}$ ）対電流密度の対数（単位  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）のグラフである。デルタ E は空気中と酸素中で測定した電極電位の差である。図 5 6 のターフェル図から見られるように、サンプル 105006C のプロット傾斜が他の 2 つの触媒の傾斜と比較して最も小さ



(125)

く、これはより良い触媒であることを意味している。しかし、触媒 105006 C の低い傾斜が、大きな表面積によるものであるか、または新しい NiO 相の存在によるものかは明らかでない。

### 【0353】

105006 A よりも 105006 B のほうが良い性能であるのは 105006 B 触媒のより大きな表面積によって説明できる。

上述したように、いくらかの Ag を触媒 109033 A ~ 109035 A に組み込んだ。Ag 含有量は 1 重量% ~ 80 重量% で変化させ、前駆体溶液は 800 °C で噴霧乾燥した。これらの Ag を含む異なる触媒の SEM 写真はこれらの触媒の構造に何ら相違を示さなかった。しかし、触媒粒子の BET 表面積は Ag を含まない (109028 A)  $29 \text{ m}^2/\text{g}$  から Ag 80 重量% (109033 A) の約  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  へと激減した。XPS 評価では触媒 109028 A の Ni : Co 比が 35 : 65 であることを示した。触媒 109031 A および 109032 A 中の Ni : Co : Ag の比は XPS によってそれぞれ 35 : 61 : 1 および 45 : 52 : 3 であるのが検出された。

### 【0354】

これらの Ag をドーブした触媒の分極曲線が図 57 に示されている。触媒 109032 A が電気化学的に最良の性能を示したが、触媒の全ての分極曲線は互いに近いようであり、結論的に Ag 相が二官能性触媒における性能の違いをもたらすとは言い難い。しかし、これらの Ag をドーブした触媒は同じ量の触媒を使用して調製した。したがって、酸素の還元と放出のための活性部位が不十分だったのであろう。

### 【0355】

触媒サンプル 056107 A、056108 A、056109 A は、より大きな製造単位で、温度を変化させ、前駆体溶液の組成を一定に保ち、キャリアガス (空気) の流速を一定に保って製造した。056107 A から 056109 A へ運転温度を上昇させると、窒素吸着法で測定した粒子の表面積は減少する。電気化学的な性能も、図 58 に示すように、表面積の減少する方向へ減少する。表面積が大きいことは触媒部位の露出が多く、したがって触媒がより良い性能である

(126)

ことを意味する。

### 【0356】

図59に示した電極のターフェル図から、触媒056110Aが最良の電気化学的性能を示している。触媒サンプル056110Aは056107Aと同じ温度で、但し251 p mの低いキャリアガス流で製造した。触媒056110Aの表面積は056107Aのそれに近かったがこの触媒の性能はより良好だった。056110Aを作製する運転流速は056107Aのその半分のため、低流速で作製した触媒粒子は長い滞留時間を経た。滞留時間がより長いと、触媒はより結晶質になるか、または056107Aと比べて異なる結晶質相を有するようになる。

### 【0357】

この事を調査するために、結晶性に相違があったかどうかを決定すべく、これら2つの触媒のXRDプロットを比較した。触媒056110AのXRDスペクトルから、酸化ニッケル (NiO) 相が存在した。触媒056107Aには酸化ニッケル (NiO) 相は存在しなかった。105006Cは酸化ニッケルの結晶質相の存在によって、最良の触媒であった。したがって、さらなる電気化学的な試験のために、触媒56110Aを最良の自己担持二官能性触媒として選んだ。

### 【0358】

上記で議論したようにガス電極のサイクルを制限する主な問題はカーボン成分の燃焼である。良い触媒性能を有する自己担持触媒は電極からカーボンを除去する第1工程である。ガス拡散電極を調製する旧来の方法は触媒層をアセチレンブラックと結合させることである。実験を行って、それが半セルの性能に影響するかを見た。第1に、活性層の結合は、AB35Tで表されるテフロン処理した(35重量%)アセチレンブラックを加えて達成した。第2の電極では、活性層の結合はPTFEで表される純TEFRON(登録商標)粉末中に混合することによって実施した。両方の場合とも同じ電極触媒、すなわちサンプル056110Aを使用した。唯一の相違点は第2の電極がカーボンを含まないことであった。

### 【0359】

(127)

図 6 0 は 2 つの電極の酸素還元および放出の分極曲線である。図 6 0 に見られるように、P T F E が活性層の結合剤で電流密度が  $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$  以上のとき、酸素還元領域で明らかなガス移動の限界がある。酸素の放出は結合剤の変化による顕著な影響を受けない。以前の分極データから導かれる動電気効率によって、P T F E 電極のガス拡散限界が図 6 0 に示した A B 3 5 T 電極と比較してより低い効率にさせることが確認される。

**【 0 3 6 0 】**

P T F E タイプの酸素電極の拡散が不十分ではあっても、それらをサイクル寿命試験に選んだ。充電／放電電流  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  での半セル中の電極のサイクル運転は 3 0 ～ 3 5 サイクル後にシステムが劣化することを示した。このプロセスは電解質を入れ替えた後は元に戻った。消費された電解質には黒茶色の着色が観察され、消費した電解質の分析はカーボンの存在を示した。ガス拡散層中に用いたカーボン材料の部分的な酸化がこの電極の汚染を招いている。

**【 0 3 6 1 】**

電極をさらに  $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の充電／放電電流でサイクル運転した。電解質中のカーボン汚染の結果は、多くのサイクル期間電解質を変えなかったもので、明らかではない。電流密度の低下は電極のサイクル寿命の増加を助ける。

**【 0 3 6 2 】**

サイクル運転中の電極劣化の結果を、新しく調製した電極、および同じ電極の 1 0 0 サイクル後から得られた酸素還元および放出の分極曲線を使って研究した。サイクル運転後、酸素還元および放出両方の触媒活性度の全体的な低下が検出されるのを図 6 2 に見ることができる。

**【 0 3 6 3 】**

サイクルボルタメトリー (v o l t a m e t o r y) の検討を行い、定常的に分極測定で検出された全体的な活性度の低下の原因を評価した。図 6 3 はサイクル運転前の電極 (鎖線) ; 使用された電解質中で 1 0 0 サイクル後 (点線) ; 1 0 0 サイクル後の同じ電極で新電解質中 ; のサイクルボルタモグラム (v o l t a m o g r a m s) を示している。

**【 0 3 6 4 】**

(128)

ボルタモグラムのピークは触媒材料中に酸素が不在となる還元／酸化の遷移状態に相当する。それらは酸素還元および放出の触媒活性度に関係する。明らかな不動態効果が古い電解質に見られる。この効果は電解質を変えることによって部分的に補償（元に戻す）される。

#### 【0365】

ガス拡散層からのカーボンの部分酸化が茶色の生成物を生成させると仮定できる。それらは活性層内の触媒表面に吸着され続け、そして触媒を不動態化する。吸着は部分的に可逆的であり、電解質を変えることによって触媒を閉塞している材料の一部が除去される。

#### 【0366】

前述の実施例は自己担持酸化ニッケルコバルト触媒が本発明の噴霧加工技術によって製造可能であることを実証している。触媒は良好な触媒活性を示した。大きな表面積とニッケルとコバルトの混合酸化物相の存在が優れた触媒性能を与える。二官能性空気電極の短いサイクル寿命は酸素放出中の電極の腐蝕によるものである。ガス拡散層が酸化的に腐蝕されることを考慮すれば、カーボン材料をもっと酸化に抵抗力のあるカーボンと置き換える可能性がある。高結晶質のグラファイトはカーボンプラックよりも酸化に対して抵抗力があるので、ガス拡散層に用いたテフロン処理アセチレンブラック（35重量%）をテフロン処理グラファイト粉末に置き換えることができる。他の修正は純粋のTEFRON（登録商標）シートなど異なるガス拡散層を用いて電極から完全にカーボンを省くことであろう。

#### 【0367】

### 3. 金属-カーボン担持電極触媒粒子

#### 【0368】

本発明による他の実施例を調製し、これを表17に示す。実施例の粉末バッチを超音波生成によって調製し、エアロゾルを管状炉リアクター中で加熱した。全ての実施例はグラホ 1300を使用して調製した。対応する量のPt前駆体をカーボン懸濁液に溶解して加え、前駆体を形成した。表17は使用するPt前駆体の種類、キャリアガス、変換温度、および最終触媒中でのPtの目標公称濃度

(129)

を示す。

【表 17】

表 17. 超音波で Pt/C パウダーの条件

実施例	Pt 前駆体	Pt (wt. %)	炉の温度(℃)	キャリアガス
P27B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	400	空気
P31B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	700	空気
P31C	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	500	空気
P32A	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	300	空気
P32B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	200	空気
P33B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	200	N <sub>2</sub>
P33C	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	300	N <sub>2</sub>
P36A	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	300	N <sub>2</sub>
P36B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	300	N <sub>2</sub>
P36C	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	500	N <sub>2</sub>
P37A	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	500	N <sub>2</sub>
P37B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	500	N <sub>2</sub>
P37C	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	700	N <sub>2</sub>
P37D	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	700	N <sub>2</sub>
P37E	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	700	N <sub>2</sub>
P38A	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	500	N <sub>2</sub>
P38B	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	500	空気
P39A	Pt (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	400	空気
P39B	H <sub>2</sub> Pt (OH) <sub>6</sub>	10	400	空気
P40C	H <sub>2</sub> Pt (OH) <sub>6</sub>	10	300	空気

TEM分析は二次カーボン粒子が実質上球状で、粒径は1～2 μmの間で変動していることを示した。二次粒子（担持相）は直径約30ナノメートルの一次カーボン粒子と、様々な粒径のPt粒子と、そこに分散した粒子クラスタとからなる。二次電極触媒粒子は高度に多孔質の構造を有する。

## 【0369】

BET窒素吸着法を用いて本発明による超音波生成Pt/C触媒粉末の表面積を分析した。結果を図64にまとめて示す。変換温度とキャリアガス組成の両方が触媒の表面積に影響を与えた。空気をキャリアガスとして使用するとき、表面積は変換温度200℃（22m<sup>2</sup>/g）に比べて300℃（89m<sup>2</sup>/g）でより大きい。しかし、変換温度をさらに400℃に上げて表面積は大きくは変化しなかった。対照的に窒素をキャリアガスとして使用するとき、触媒の表面積は500℃で125m<sup>2</sup>/gに増加し、さらに変換温度を700℃に上げると表面積はやはり減少した。

(130)

## 【0370】

表面積の変化を噴霧変換温度とキャリアガス組成の関数として分析すると次の結論が得られる。

- ・ 空気をキャリアガスとして使用するとき、300℃以上の変換温度は表面積を拡大するために有益ではない。

## 【0371】

- ・ 窒素をキャリアガスとして使用するとき、粉末の表面積は一般に空気をキャリアガスとして生成した粉末に比べて大きい。

- ・ 窒素をキャリアガスとして使用すると、変換温度500℃は表面積の大きい粉末を製造するのに有利である。

## 【0372】

- ・ 噴霧変換後の表面積は元のカーボン担体の少なくとも1/3以下である。

Ptの酸化状態および触媒中の分散についての情報を得るためにサンプルのXPS分析を行った。XPSスペクトルの3つの主要な特性を分析して、異なる条件で生成したサンプル間の比較を行った。結合エネルギーPt 4f<sub>7/2</sub>光電子の位置はPtの酸化状態を示し；Pt 4f対C 1s光電子ピークの比強度はPtの分散を示し；N 1s光電子ピークの外観およびそのC 1sピークに対する比強度は不純物のレベルおよび白金前駆体の変換度合いを示す。

## 【0373】

全ての調製条件、スペクトルの記録、およびデータ処理は全てのサンプルについて同じである。XPS分析を行うために、サンプルを、前もってHNO<sub>3</sub>中で洗浄して表面の不純物を除去したインジウム箔（99.9%）の中にプレスして調製した。

## 【0374】

全ての触媒のXPSスペクトルは、AXIS HSi (Kratos Analytical) スペクトロメータに、パスイネルギー80 eVで $\Delta E$ =一定で動作させ、モノクロメートアルミニウム陽極 (Al K $\alpha$ =1486.7 eV、225 W) を用いて記録した。分析チャンバの残余圧力は $1 \times 10^{-9}$  トル (1 トル=133.3 Pa) であった。ピークの位置をC 1s=284.6 eVの

(131)

結合エネルギーに関して計算した。以下のXPSピーク、すなわちPt 4f、C 1s、O 1sおよびN 1sをエレクトロンレベルで表して記録した。高解像度のスペクトルを得る前に、一度調査のための走査を75～1175 eVの結合エネルギーの範囲で実施した。実験値の強度は、対応するピークの面積から、元のピークを平滑化して測り計算した。Pt 4fピークの面積はPt 4f<sub>7/2</sub>ピークおよび4f<sub>5/2</sub>ピークの両方を含む。結果を表18に示す。

## 【0375】

表18にリストしたように、71.2 eVのPt 4f<sub>7/2</sub>結合エネルギーが従来触媒（サンプルP3A）で測定された。Pt 4f結合エネルギーの測定値、ピークhwhm（最高値の半分のときの半幅）、およびピーク強度は、Pt（0）酸化状態（すなわちPt金属）のPt 4fピークの理論値およびXPSモデルハンドブックの値に近接して一致した。これらの値は本発明による触媒のPt 4fピークを曲線と一致させる（curve fitting）ために使用した。

【表18】

表18. Pt/C パウダーのXPS データ

実施例	Pt 4f <sub>7/2</sub> ピーク位置 (eV)	I(Pt4f)/(C 1s) (相対強度)	I(N 1s)/(C 1s) (相対強度)
P3A*	71.2	0.682	0.028 (1.5 at.%)
P27B	71.2 (80%) 72.5 (20%)	0.305	0.000
P31C	71.4	0.481	0.020 (1.0 at.%)
P32A	72.1 (80%) 73.2 (20%)	0.398	0.000
P32B	73.4	0.352	0.149 (5.6 at.%)
P33B	73.3	0.406	0.165 (7.0 at.%)
P37C	71.8	0.489	0.009 (0.4 at.%)
P38A	71.6	0.525	0.000
P39A	71.7	0.327	0.000
P39B	71.6	0.234	0.022 (1.1 at.%)
P40C	71.9	0.327	0.025 (1.3 at.%)

\*従来技術

表18はまた、I(Pt 4f)/I(C 1s)比強度に関する情報を含み、これはカーボン担体上のPtクラスターの分散を測定するために使用することができる。実施例のほとんど全てが実施例P3A（20重量%）と同一量のPtを

(132)

含有しているので、比強度  $I(Pt\ 4f) / I(C\ 1s)$  は市販触媒のそれと対比して  $Pt$  の分散を直接比較するために使用することができる。これは市販触媒、例えば窒素中の噴霧変換温度  $300^{\circ}C$  およびそれ以上で調製したもの、および空気中で  $400^{\circ}C$  およびそれ以上で調製したものと匹敵する表面積を有する本発明の触媒には最も正確である。

## 【0376】

また、表 18 に、XPS で分析した全ての触媒の比強度  $I(N\ 1s) / I(C\ 1s)$  および原子%での窒素の表面濃度を列挙する。実施例 P3A (従来技術) は少量の窒素不純物を含み、これは触媒の調製に窒素含有薬剤を使用したか、または窒素含有界面活性剤の存在を示唆する。

## 【0377】

実施例 P27B の  $Pt\ 4f$  スペクトルに見られるように、 $Pt(0)$  酸化状態に関する二重線 (doublet) を使用するだけでは、 $Pt\ 4f$  ピークを曲線と一致させることができなかった。 $Pt\ 4f_{7/2}$  ピークの結合エネルギー  $72.5\ eV$  と共に  $Pt\ 4f$  ピークの第 2 の二重線が必要である。この  $Pt\ 4f_{7/2}$  結合エネルギーは  $Pt(II)$  酸化状態に関連しているはずであり、実施例 P27B では  $Pt$  前駆体の金属  $Pt$  への変換が完全ではないことを示唆している。 $Pt(II)$  酸化状態の第 2 の二重線の比強度は  $Pt\ 4f$  ピーク面積全体の約 20% を占め、したがって実施例 P27B 中の  $Pt$  の 20% までは  $Pt(0)$  酸化状態へ変換されず、空気中の  $400^{\circ}C$  での噴霧変換は  $Pt$  前駆体を完全には  $Pt(0)$  に還元せず、カーボン担体上に  $Pt$  を良好に分散しないことを示唆している。実施例 P27B の比強度  $I(Pt\ 4f) / I(C\ 1s)$  の値は市販触媒のそれと比べて 2 倍以上低い。しかし、実施例 P27B には窒素不純物は検出されなかった。

## 【0378】

$Pt$  ベースの燃料電池触媒には、カーボン上に担持され、高度に分散した  $Pt$  金属クラスタが触媒の高い活性を達成するために必要であることに留意されたい。したがって、 $Pt(0)$  状態の高度な  $Pt$  分散を達成することを、燃料電池触媒の触媒性能を予測する上の基準とすることができる。



(133)

## 【0379】

完全なPt還元および高分散を達成する最適の噴霧変換条件を見出すために、これらの特性の変化を噴霧変換温度およびキャリアガス組成の相関として分析した。一般に、Pt 4f<sub>7/2</sub>ピークの位置が結合エネルギー71.2 eVよりも高い方へシフトすることはPt金属の還元の不完全さを示唆している。同時に、市販触媒よりも低いI(Pt 4f)/I(C 1s)比強度は、Ptクラスターの分散が低いことを示唆しており、Ptクラスターの平均粒径が大きいこととも一致している。実施例P38Aでは、測定の正確さを評価するためにXPS分析を繰り返した。2つの分析の比較は、XPSピーク位置の優れた再現性を示し、XPS比強度の違いは2%未満であった。

## 【0380】

図65は触媒(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>前駆体から生成した)Pt 4f<sub>7/2</sub>結合エネルギー位置の、噴霧変換温度およびキャリアガス組成の相関としての依存性を表す。Pt(0)酸化状態への適度に高い変換を達成するためには、空気をキャリアガスとして、少なくとも変換温度約500℃が必要である。窒素をキャリアガスとして使用するとき、大きな相違は見られない。変換温度を700℃に上げて結果は向上しない。したがって、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>前駆体を処方を使用するとき、約500℃の温度は前駆体を完全に変換し、金属Pt種を生成するのに十分のようである。

## 【0381】

その結論を裏づけるのは実施例P32Bおよび実施例P33Bを測定した高解像度XPSスペクトルである。どちらの触媒も変換温度200℃で製造したが、実施例P32Bはキャリアガスとして空気を、実施例P33Bはキャリアガスとして窒素を使用した。Pt(II)酸化状態、例えば部分的に変換された前駆体の73.2 eVにおけるピークに加えて、他のPt 4fピーク二重線がPt 4f<sub>7/2</sub>結合エネルギー約75.6 eVで現れ、これはPt(IV)酸化状態の値に非常に近い。N 1s領域には404.2 eVと406.5 eVでピークが観察され、NO<sub>2</sub>とNO<sub>3</sub>種に関するもので、前駆体の変換が不完全という結論が確認される。この不完全な変換によって、これらの触媒中の窒素濃度が7原

(134)

子%にもなる。

### 【0382】

変換温度を300℃に上げる（実施例P32A）と、窒素不純物は大きく減少する。しかし、前駆体の変換がもっと完全であるとはいえ、Pt（II）酸化状態のPtは約20%である。

### 【0383】

上述したように、Ptクラスタの分散は高い触媒活性度を達成するために極めて重要である。図66は噴霧加工温度の関数として比強度  $I(Pt\ 4f)/I(C\ 1s)$  の依存性を表す。一般に同一の噴霧加工温度では、キャリアガスとして窒素を使用して作った触媒は高い比強度  $I(Pt\ 4f)/I(C\ 1s)$  を示し、したがって担体表面上により良好なPtの分散を得る。噴霧加工温度を500℃まで上昇させると、キャリアガスとして空気および窒素の両方で、Pt分散の向上がもたらされる。噴霧加工温度の700℃までの上昇はPt分散に有益とはならない。窒素中で500℃の加工温度で調製した実施例P38Aでは、最も高い比強度  $I(Pt\ 4f)/I(C\ 1s)$  の値が観察される。実施例P38Aの比強度  $I(Pt\ 4f)/I(C\ 1s)$  0.525はサンプルP3Aを測定した値よりも低く、分散が低いことを示唆する。しかし、実施例P38Aには窒素不純物は検出されず、一方、サンプルP3Aでは約1.5原子%の不純物が検出された。

### 【0384】

表18に挙げたサンプルの2つは、Ptを10重量%しか含まない異なるPt前駆体（ $H_2Pt(OH)_6$ ）で合成した。実施例P39BおよびP40CのXPSデータは、空气中で少なくとも400℃の反応温度がこの前駆体からPt（0）酸化状態を得るために必要であることを表している。300℃で調製した実施例P40CのPtは、400℃で調製した実施例P39Bよりも分散が高い。この結果は、高い変換温度がより良いPt分散をもたらす、Pt（ $NH_3$ ）<sub>4</sub>（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>前駆体をベースにしたサンプルのXPSデータと対照的である。この結果は $H_2Pt(OH)_6$ 前駆体がPt（ $NH_3$ ）<sub>4</sub>（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>と比べてより低い温度で変換し、より高温の変換温度ではPtクラスタの好ましくない拡散と

(135)

凝集が起きることを示唆する。

**【0385】**

電極触媒粉末のXPS分析は、粉体の触媒活性に影響を及ぼすPtの酸化状態および分散など重要な触媒の特性に関する情報を提供する。しかし、Ptクラスターサイズの分布など他の特性も、同様に触媒の活性に著しい影響を与えるであろう。

**【0386】**

TEMデータは、窒素中で500℃で噴霧変換した実施例P38Aの全体のクラスターサイズの分布が、空気中で500℃で噴霧変換した実施例P31Cに比べて著しく良好であることを示している。この観察はPt分散のXPSデータと一致し、キャリアガスが特に触媒の生成とPt分散に影響を及ぼすことが確認される。

**【0387】**

Pt/C電極触媒のサンプルをPEM燃料電池で評価し、その電気化学的な特徴付けを、市場で入手できる2つの電極触媒と比較した。電気化学的に特徴付けた実施例は実施例P37C、P38A、P39AおよびP39Bである。

**【0388】**

ガス拡散電極を触媒インク法で製作した。Pt/C触媒をNAFION（登録商標）/アルコール/水の溶液に分散し、安定なインク懸濁液を得た。具体的には、1gの電極触媒を2mlのi-プロパノールに混合し（発熱効果を回避するために少量の水で濡らした後）、10mlの仕入れたNAFION（登録商標）溶液（水/i-プロパノール混合物中ポリマー5重量%）に懸濁させた。このインクは2：1の触媒/NAFION（登録商標）比をもたらし、電極触媒粒子をNAFION（登録商標）ポリマーの電解質膜に取り込むために、電極調製の間維持される。

**【0389】**

ガス拡散電極は、SHAWINIGAN MLACKとTEFRONエマルジョン（デュポン（DuPont））の懸濁液をカーボン布上に35～40重量%のTEFRON/カーボン比となるようにブラシ塗工によって調製される。TE

(136)

FRON（登録商標）／カーボン懸濁液で濡らしたガス拡散電極を  $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$  で 1 時間熱処理する。この温度範囲は TEFRON（登録商標）材料のガラス転移点に近い。

#### 【0390】

電極を  $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の熱板上に載せたとき、Pt／カーボン電極触媒インクを含浸布上にブラシで塗工する。次いで電極を空气中で NAFION（登録商標）材料の融点に近い  $155^{\circ}\text{C}$  で 20 ～ 30 分処理する。触媒の担持は電極の重量から決定する。

#### 【0391】

陽極の白金担持量 (Pt loading) は  $0.20 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$  であったが、これは酸素電極触媒の工業標準としては低いと考えられる。全ての水素電極（陽極）に 10 % の Pt／C 市販触媒を使用して、 $0.05 \text{ mg/cm}^2$  の白金を担持した。

#### 【0392】

膜電極アセンブリ (MEAs) は、電極を対称的に（触媒側が膜に面する）NAFION（登録商標）112（シージープロセシング社 (CG Processing, Inc.)）の PEM の両側に  $200^{\circ}\text{C}$  で熱プレスし、膜と NAFION（登録商標）材料を触媒層から熔融させて製作した。MEAs の性能評価を、試験セル中で、リブ付きグラファイトプレートと銅の側板間の動作面積  $50 \text{ cm}^2$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ 、および湿気を与えた大気圧の反応ガスで行った。

#### 【0393】

図 67 は異なる市販触媒（サンプル P4A および P5A）および本発明による触媒を同一の条件で調製し測定した、MEAs のボルタモグラム (voltage-current density plots) の比較を示す。結果は同一のカーボンブラック担体上に 20 重量 % の白金を含む電極触媒で得た。これらの曲線から、本発明の電極触媒が MEA において優れた性能を現すことは明らかである。この優秀性の数値的な表現は電池電位 0.6 V に対応する電流密度から導かれる。従来の電極触媒は両方とも  $400 \text{ mA/cm}^2$  を与えるが、本発明の電極触媒は  $600 \text{ mA/cm}^2$  を与え、電池電位 0.6 V での MEA の性能が 50 % 向

(137)

上している。

**【0394】**

図67は、本発明の電極触媒で作製した電極が、調査した電位の範囲全体にわたって全体的により高い電流密度を示すことを表している。同時に、分極曲線は電位に対する電流の依存性が低い（「直線」部分で曲線の負の傾斜が少ない）ことが特徴で、これは触媒層のオーム性抵抗が低いことを示す。電流密度に対する電位の依存性は高電流密度においても実質上直線性を維持し、調査した電流密度の範囲では拡散の限界が現れないことを示している。

**【0395】**

図68は図67の低電流領域からのデータのターフェル図である。ターフェル図は反応の機構（直線化した依存性の負の傾きから）を確立し、電流密度軸上の切片の位置で表される触媒の効果を明らかにするために用いる半ロガリズムのデータ表現である。リアクターからの放出ガス、またはその一部は量を節約するために都合よく再生利用することができる。再生利用するガスは必要のない成分と新鮮な $H_2$ を除去するために処理することができる。図68は図67で一般に明らかになった触媒の有利な性能が高い触媒活性によるものであることを示している。これらの3つの曲線は全て同じ負の傾斜を有する直線（半ロガリズム座標上で）であり、酸素還元の一様な機構を示唆する。しかし、本発明の電極触媒に対応する曲線は、電流密度軸上約 $30\text{ mA/cm}^2$ の正の切片差で高い電流密度の方へシフトしている。従来技術のサンプルは両方とも実質上同一の触媒活性を示している。

**【0396】**

従来技術のサンプルと比べると、本発明の電極触媒の向上した触媒性能は白金クラスターの径およびそのカーボン担体上での分布によって説明することができる。従来技術の電極触媒と比べた本発明の電極触媒のSEM拡大写真は、本発明の電極触媒が従来技術のサンプルと比べて極めて多量の微小径の白金クラスター（ $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ ）を有することを示している。これは酸素電極の活性層中での白金の利用と反応界面の増加をもたらす。

**【0397】**

(138)

図 6 9 は本発明の P t / C 触媒 ( P t 2 0 重量 %) で得られた分極曲線を、本発明者の知る最良の性能を有する研究サンプル、P t - C o - C r / C 複合体電極触媒 ( サンプル P 6 A ) と比較したものである。この触媒を  $\text{cm}^2$  あたりの金属 P t で計って同一の担持量となるように電極表面に塗工する。本発明の電極触媒中の P t 量のため、サンプル P 6 A よりも 3 倍少ない触媒を電極に担持する。両方の分極曲線は実質上一致し、進歩した 3 金属複合体触媒の性能と本発明のより単純な P t 電極触媒が素晴らしく一致することを表している。

**【 0 3 9 8 】**

図 7 0 は他の従来技術の電極触媒 ( サンプル P 7 A ) で得た分極曲線を、同じ P t 含有量を有する本発明の実施例と比較する。サンプル P 7 A に  $0.21 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、本発明の電極触媒に  $0.11 \text{ mg} / \text{cm}^2$  の異なる P t 担持で曲線を得る。本発明の電極触媒の P t 担持が市販触媒の約半分の量のとき曲線の一致が観察される。これは明らかに本発明の大きな商業的な利点を示唆する。P t / カーボン触媒は半分の量の触媒材料で同じ性能が達成でき、したがって、性能を損なうことなく P t 使用量が著しく減少する。

**【 0 3 9 9 】**

図 7 1 は、異なる P t 含有量を有する、本発明の 2 つの実施例について、セル中の酸素ガス拡散電極への供給に大気の水素を用いるときの性能を示す。予想されるように、P t 含有量の低い ( 1 0 % P t / カーボン ) 電極触媒は、金属含有量の高い ( 2 0 % P t / カーボン ) ものとは比べて低い電流密度を与える。しかし、この曲線は P t の総量を同一にして調製した電極で得ていることに留意すべきである。すなわち、P t 含有量の低いサンプルは 2 倍の触媒量を使用して塗工されている。しかし、低下した電極触媒の性能はまだ従来技術の電極触媒で得られるレベルにある ( 図 7 1 と図 6 7 を比較せよ ) 。本発明の 1 0 % P t / カーボンのサンプル曲線は 2 0 % P t / カーボンの従来技術のサンプル曲線と重なる。

**【 0 4 0 0 】**

図 7 2 は図 7 1 と同じ ME A で得ており、異なる P t 含有量を有する本発明の電極触媒について、セル中の酸素ガス拡散電極への供給に酸素を用いるときの性能を示す。電極を介して純酸素を流すことは、特にマクロ拡散プロセス ( m a

(139)

c r o - d i f f u s i o n   p r o c e s s) が係わるものでは、質量移動の制限を大きく排除する。Pt 含有量の低い電極触媒 (10% Pt / カーボン) で得られる曲線は、金属含有量の高い (20% Pt / カーボン) 触媒から得られるものの近くにシフトする。したがって、図 7 2 は、10% サンプルの低い性能 (図 7 1 に示すように) に、2 倍量の材料を使用して形成した触媒層の厚さが関与していることを表す。これは図 7 3 に示すように、低電流密度でのデータ (ここでは触媒性能が移動プロセスによって遮蔽されていない) のターフェル図によって確認される。

#### 【0401】

以下の追加の実施例の目的は、プロトン交換膜酸素還元燃料電池 (PEMFC) の空気陰極における酸素還元反応のために最も活性のある電極触媒を与える、一組の最適な構造的パラメータを明らかにすることである。電極触媒の活性は、白金の酸化状態と分散に依存し、これは噴霧変換プロセスの条件、キャリアガス、前駆体塩、およびカーボン担体の種類によって影響を受ける。

#### 【0402】

Pt / C 電極触媒の評価は、電気化学的評価とともに、窒素吸着 (BET)、XRD、TEM、XPS、CO 化学吸着などの様々な技術によって成し遂げられた。

#### 【0403】

多くの実施例を次のように調製した。104AO2 は、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 上に 10 重量% の Pt からなり、6.3 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量  $1.43 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$  を有するサンプルである。156AO2 は SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 上に 20 重量% の Pt からなり、5.2 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量  $2.66 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$  を有するサンプルである。158BO2 は VULCAN (登録商標) XC-72 上に 10 重量% の Pt からなり、4.6 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量  $1.23 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$  を有するサンプルである。142AO2 は VULCAN (登録商標) XC-72 上に 20 重量% の Pt からなり、11.4 nm の Pt 結晶子および Pt 担持量  $2.95 \text{ mg Pt} / \text{cm}^2$  を有するサンプルである。

(140)

## 【0404】

実施例をアルカリ電解質中で試験し、ターフェル図を得た。SHAWINIGAN BLACK（登録商標）はVULCAN（登録商標）XC-72よりも良い性能であることが判る。より小さな結晶子サイズは大きな結晶子サイズ（X線回折で求めた）よりも良い性能である。

## 【0405】

また、カーボン表面上の分散相の純度は粉末の電極触媒の性能を決定する上で重要である。貴金属ベースのカーボン担持電極触媒を製造するために使用される通常の溶液沈殿プロセスは硫黄を含有する薬品または界面活性剤を使用する。硫黄はPtの触媒活性に毒であり、わずかな痕跡量の残留硫黄でも性能の著しい低下を招く。本明細書に記載のプロセスによって製造する材料は、最終の触媒の活性を阻害する成分を含む配位子、錯体薬品あるいは界面活性剤を使用する必要がある。結果として、本明細書に記載のプロセスは高レベルの純度の材料をもたらす。

## 【0406】

カーボン上の白金10重量%および20重量%の市販触媒を本発明の触媒と比較するために分析した。本発明の燃料電池触媒4種の経路のうちの1つによって調製した。年代順にそれらは超音波トランスデューサ（単一および複数）、噴霧乾燥機、超音波噴霧ノズル、および後加工である。

## 【0407】

全てのサンプルは使用する加工システムにかかわらず同じようにして調製した。最初にカーボン分散物を混練（shear mix）しながら水で希釈し、次いで溶解した金属塩をゆっくり加えた。前駆体分散物を10分間混練し、追加の塩を加えて均質な分散を確保した。

## 【0408】

表19に列挙したサンプルは超音波トランスデューサを経て調製し、表20に列挙したサンプルは超音波噴霧ノズルを使用して、表21に列挙したサンプルは噴霧乾燥機で製作した。

## 【表19】



(141)

表 19. 超音波トランスデューサを用いて生成したサンプル

サンプル	組成 (wt. %)	カーボン 支持体	Pt 前駆体	炉の温度 (°C)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
PPC087071A	20% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	90
PPC097001A	20% PT	グラホ 1300	H <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub>	450	80
PPC056071A	20% PT	グラホ 1300	H <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub>	350	62
PPC056071B	20% PT	グラホ 1300	H <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub>	250	42
PPC056072A	20% PT	グラホ 1300	H <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub>	300	44.9
PPC056072B	20% PT	グラホ 1300	H <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub>	400	66
PPC097120A	50% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	--
PPC097120B	60% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	12.9
PPC093088A	20% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	--
PPC093088B	20% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	--
PPC093089A	20% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	--
PPC093090A	20% PT	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	650	--

【表 20】

(142)

表20. 超音波スプレーノズルによって生成された電極触媒

サンプル	組成 (wt. %)	カーボン 支持体	Pt 前駆体	炉の温度 (°C)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
PPC093101A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	52
PPC093101B	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	--
PPC093101C	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	625	--
PPC093102A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	650	60
PPC093102B	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	700	--
PPC093102C	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	675	--
PPC093101A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	--
PPC093101B	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	--
PPC093101C	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	625	--
PPC093104A	20%Pt, 10%懸濁	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	--
PPC093104B	20% Pt 10%懸濁	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	--
PPC093104C	20% Pt 10%懸濁	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	650	--
PPC093104D	20% Pt 10%懸濁	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	700	--
PPC093109A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	--
PPC093109B	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	--
PPC056087A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	48
PPC056091A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	425	52
PPC056092A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	450	52
PPC056093A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	475	49
PPC056094A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	400/500/400	--
PPC056095A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	400/450/500	--
PPC056096A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	50
PPC056097A	60% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	31
PPC056099A	10% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	--
PPC056100A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	--
PPC056101A	40% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	38
PPC056102A	60% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	30
PPC056103A	5% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	56
PPC056104A	10% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	52
PPC056105A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	49
PPC056106A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	44
PPC056111A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	400	45
PPC056112A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	425	44

(143)

PPC056113A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	450	48
PPC056114A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	475	47
PPC056115A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350	--
PPC056126A	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	--
PPC056140A	20% Pt	グラホ 1300	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	500	--
PPC056141A	20% Pt	グラホ 1300	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	500	47
PPC056142A	20% Pt	グラホ 1300	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	350	47
PPC056143A	20% Pt	グラホ 1322	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	500	35
PPC056146A	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300	--
PPC056153A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	52
PPC056154A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	48
PPC056155A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	52
PPC056156A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	53

【表 2 1】

表 2 1. 噴霧乾燥機で生成された触媒

サンプル	組成 (wt. %)	カーボン支 持体	Pt 前駆体	入口／出 口温度 (℃)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
PPC097108C	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600F	--
PPC056138A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	646F	--
PPC056138B	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	639F	32
PPC056138C	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	552F	26
PPC056139A	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	538F	18
PPC056157A	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	482/244	70
PPC056157B	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	427/227	--
PPC056157C	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	482/249	38
PPC056157D	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	427/227	--
PPC056158A	5% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	518/274	125
PPC056158B	10% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	517/265	108
PPC056158C	40% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	521/279	64
PPC056159A	5% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	513/274	66
PPC056159B	10% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	515/274	53
PPC056159C	40% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	514/282	40
PPC056163C	20% Pt	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	526/282	46
PPC056164A	20% Pt 10% susup	グラホ 1300	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	524/287	48
PPC056164C	20% Pt	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	524/287	104
PPC056165A	20% Pt 10% 固体	グラホ 1322	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	524/282	104
PPC056166C	20% Pt	グラホ 1322	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	523/284	--
PPC056167A	20% Pt	グラホ 1300	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	523/283	--

図 7 4 は白金担持と表面積間の逆の関係を表す。表面積が触媒のグラムあたりに正規化され、Pt の担持が増加するので (Pt の密度はカーボン担体のそれに

(144)

比べて高い)、この結果は予想される。しかし、同じカーボン担体 (SHAWINIGAN BLACK (登録商標)) を使用するならば、超音波噴霧ノズルおよび噴霧乾燥機によって生成する触媒の表面積の変化はほとんど同一であることに留意することが重要である。VULCAN (登録商標) XC-72 などのより表面積の大きい担体では、カーボン担体の低い密度のためにこの効果がより強く現れる。

#### 【0409】

噴霧変換温度は白金を変化するために十分高くなければならないが、カーボンが燃えるほど高くではない。図75は温度が上昇するにつれて粉末の表面積が増加することを示す。これはできる限り高い温度を使用することを示唆するが、高温でのカーボンの燃焼による損失も考慮しなければならない。

#### 【0410】

カーボン担体上の金属 Pt クラスターの増加が触媒活性の増加をもたらすことは一般に認められている。表面の金属分散の程度は使用する金属塩、金属担持 (金属の重量%)、およびカーボン担体の表面積によって影響される。カーボン表面上の金属量を増加させると、大きな金属結晶子がもたらされ、したがって、分散が低くなり、露出する金属の表面が小さくなるのは当然である。使用するカーボンもまたプロセス温度に影響する。高表面積は低い分解温度になると信じられている。SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 対 VULCAN (登録商標) XC-72 の加工を比較して1つの実施例を示す。20重量%の白金を SHAWINIGAN BLACK (登録商標) および VULCAN (登録商標)

XC-72 上に 210℃ で加工したとき、変換の増加は低表面積の SHAWINIGAN BLACK (登録商標) よりも高表面積の VULCAN (登録商標) XC-72 上に見られた。これは、約  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  ほどの、もっと高表面積のカーボンを使用することによって変換温度をさらに低くすることができるのを示唆している。異なる表面積を有するカーボン担体の混合物を使用することもまた有益であろう。高表面積のカーボン担体が低温で変換するならば、低表面積のカーボンの変換に触媒として働くので、これは触媒としての利点がある。

#### 【0411】

(145)

粉末X線回折 (XRD) 分光器を、前駆体塩がその活性触媒状態へ変換するのを監視する迅速な予備スクリーニングとして使用した。XRDをプロセス条件微調整の即時フィードバックとして使用して製造プロセスを最適化した。XRDは電気化学的な試験やTEMよりも労力がかからない。したがって、一度粉末が触媒としての可能性を有することが決まると、それらを電気化学的な試験にかけた。これは処理条件の迅速な最適化を可能にした。

## 【0412】

XDRによってサンプルPPC056156A中に白金ピークの存在が示されたことは白金前駆体が金属白金に変換されたことを示唆する。

室温で乾燥したグラホ 1300、白金前駆体Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびグラホ 1300とPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合物のXRDパターンも入手した。このシリーズは、混合すると、出発材料 (グラホ 1300とPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の回折パターンが単に加法的ではないことを示している。2つの化合物の相互作用は乾燥した前駆体分散物に完全に新しい回折パターンを生じさせる。室温で乾燥した前駆体分散物に見られる回折パターンは高温、しかし白金前駆体を変換するほどには高くない温度で加工した触媒粉末のそれと同一である。サンプルPPC056093A中の白金は白金の特性のピークがなく、金属白金には変換されていない。

## 【0413】

X線回折パターンは、粉末サンプル中の白金結晶子の平均粒径 (S) をそれぞれシェーラー (S h e r r e r) およびウオーレン (W a r r e n) の式で評価するのに使用した。

## 【数3】

$$S = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_{\max}}$$

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2$$

式中、 $\lambda$ はX線波長 (Cuで1.54056 Å)、Bはラジアンでのスペクトル線の広がり、 $\theta_{\max}$ はブラッグ角 (B r a g g a n g l e) である。B<sub>M</sub>

(146)

は半分の高さ (FWHM) におけるラジアンでの測定ピーク幅、 $B_S$  は標準として使った KCl のピークに対応する FWHM である。全ての測定で、約  $39^\circ$  の 2-シータ ( $\theta$ ) における Pt  $\langle 111 \rangle$  ピークの FWHM を用いた。

#### 【0414】

結晶子の大きさはカーボン担体上の白金の分散に逆比例する。一般に高分散した金属は高い触媒活性をもたらす。したがって、白金結晶子の大きさをカーボン担体上の白金の分散を評価するのに使った。これらの結果を解釈するには注意が必要である。大きな結晶子であること示す、鋭い XRD ピークを有する触媒で、さらに TEM による検査は多くの細かく分散した結晶子があることも明らかにした。より大きな結晶子のシグナルは、やはり存在していた細かく分散している結晶子からの弱く広いシグナルをマスクした。

#### 【0415】

図 76 は白金の結晶子サイズと Pt  $\langle 111 \rangle$  FWHM 間の関係を示す。この理論的なプロットは、FWHM の値 0.3 ~ 2.5 を用いて、シェーラー (Scherrer) およびウォーレン (Warren) の式から導いた。示されるように、結晶子サイズは FWHM に逆比例した。

#### 【0416】

図 77 は、ピーク広がり、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 上の白金担持への依存性を示す。プロットは Pt 10 ~ 20 重量% のとき最大の広がりを表し、最適な結晶子サイズを示す。

#### 【0417】

最初の元素分析は製剤したものよりも白金含有量が増加していることを示した。これは、触媒を窒素中で加工し、これらの高い加工温度でのカーボン燃焼の可能性を小さくする検討に向かわせた。空気ラインの代わりに液体窒素タンクからのガスラインを設置することによって、窒素キャリアガスを使用するシステムの適用を成し遂げた。これによって窒素ガスをキャリアおよび冷却ガスの両方に使用して、触媒をそれが高温に曝されている間空気と接触するのを防止することが可能になった。

#### 【0418】

(147)

これらの実験を通じて、空気が構造的に優れた結果を生むことが実証された。電気化学的なデータはこの点を強調しており、したがって、窒素をキャリアガスとして使用することは断念した。空気中で生成した触媒の優れた性能は、白金前駆体の配位子、カーボン分散結合剤、および界面活性剤の分解を助ける酸素の存在によるものらしい。窒素を使用したとき、触媒表面は分解不可能なこれらの有機物で汚染されていたようである。カーボンの燃焼は極微であり、誤って報告されたカーボン分散物の濃度によってこの誤解を生じたことは後で判った。

## 【0419】

図78には空気中および窒素中の両方で作った触媒の炉温度に対する  $Pt < 111 >$  FWHMのX線回折ピークをプロットした。FWHMのパラメータを  $Pt$  結晶子の分散評価に使用し、FWHMが高いほどカーボン担体表面上の  $Pt$  種の分散が高かった。500℃～600℃の領域の温度では、空気をキャリアおよび冷却ガスとして使用すると、FWHMの値は窒素のそれよりも大きくなり、したがって、空気をキャリアおよび冷却ガスとして使用してより良好な  $Pt$  分散が得られた。

## 【0420】

前駆体の量と担体表面積の関係図は図79に示されている。このモデルでは  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  の面積を所定のカーボン担体の表面積と比較した。表面積が増加する3つのカーボン担体に対して白金の重量%をベースに計算した。使用したカーボン担体の表面積は80、240、800  $m^2/g$  であり、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  1分子の面積は2.25  $nm^2$  と見積もった。 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  で覆われている総面積がカーボンのそれと同じであれば、カーボン表面上は単一層 (monolayer) の前駆体分子になるはずである。 $Pt$  前駆体の配位子は前駆体面積の大部分を占めるので、これは白金の単一層とはならないであろう。したがって、十分間隔を置いた個々の  $Pt$  原子または白金原子の小さなクラスタが形成されるにちがいない。追加の  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  分子は複数の層になり、金属のより大きな凝塊形成の可能性が増える。この考えに従えば、金属の担持が十分多ければ、カーボン表面の全てを被覆できるだろうし、金属の表面積が少なくなるので、小さな金属結晶子を有するそ

(148)

れよりも活性の低い触媒になるであろう。

#### 【0421】

図79の挿入図は、20重量%の白金で、カーボンの表面積が800から240、80 $\text{m}^2/\text{g}$ に減少すると、層数は0.64から2.12、6.36へ増加することを示す。これは所定のカーボン表面積に対して全ての白金担持が最適ではないことを示唆する。さらに、各カーボンは金属担持の理想的な領域（window）をもち、Pt/C触媒を担持の要求に合わせて仕立てることを可能にする。この点は金属の担持が増加するにつれてより明白になる。どの点で金属担持が粒子の全てを被覆するほど大きくなるかを予測するのは不可能であるが、この可能性を回避するために、実験結果と結びつけて、カーボンは層の数が最小になるように選択すべきである。

#### 【0422】

従来の噴霧乾燥機の温度限界から、白金前駆体を変換する代替の経路が必要となった。粉末を白金の還元に必要な加工温度以下で乾燥した後、粉末を追加の処理工程にかけた。サンプルを予備加熱した様々な雰囲気組成の炉中に5または10分間入れた。炉の雰囲気は空気、水素、窒素、またはいくつかの比率の2後者のいずれかであった。表22に後加工の結果をまとめて示す。

#### 【0423】

空気中での最初の実験は、温度と時間の間のバランスが重要である、小さな領域が存在することを示している。触媒があまりにも高い温度またはあまりにも低い温度に長い時間曝されると、白金はかなりの大きさに凝塊する。この凝塊は、水素の存在によって誇張される。サンプルPPC113121AおよびPPC11386Bの比較は水素の還元力を示すものである。サンプルPPC113086Bは250℃で後加熱し、空気中で変換しなかったが、同じ粉末をPPC113121Aのように150℃で水素中で処理すると、白金が変換したばかりでなく、結晶子の大きさが最大に観察された。これは水素の存在下、高温で動きやすい白金種が存在することに部分的に起因した。この移動性種は後処理条件を狭めることを困難にした。この種を文献で発見したとき、噴霧乾燥機が、還元剤と共に、白金の変換問題を解決するであろうことがひとたび理解できると、後処理を



(149)

放棄した。

# 【0424】

表22にリストしたPt結晶子サイズの算出は、XRDデータ、より具体的にはPt<111>のXRDピークのFWHMに基づくもので、結晶子サイズの計算は標準との比較に基づく。

## 【表22】

表22. 後処理の処理条件

サンプル	温度	転化	結晶子サイズ (Å)	雰囲気
PPC113086A	300	有	134.070	空気
PPC113086B	250	無	--	空気
PPC113086C	275	有	136.030	空気
PPC113087A	250	有	79.230	空気
PPC113087B	275	有	87.240	空気
PPC113087C	300	--	--	空気
PPC113088A	250	無	--	空気
PPC113088B	275	有	77.130	空気
PPC113088C	300	有	113.370	空気
PPC113089A	300	有	165.620	空気
PPC113090A	250	無	--	空気
PPC113090B	250	有	71.210	空気
PPC113090C	250	有	85.520	空気
PPC113092A	250	無	--	空気
PPC113092B	275	有	121.880	空気
PPC113092C	300	有	124.450	空気
PPC113093A	250	無	--	フォーミングガス
PPC113093B	250	一部	--	フォーミングガス
PPC113093C	250	有	181.220	フォーミングガス
PPC113094A	200	無	--	フォーミングガス
PPC113094B	225	一部	--	フォーミングガス
PPC113100A	250	燃焼	--	空気
PPC113100B	250	無	--	空気
PPC113100C	275	一部	--	空気
PPC113114A	250	有	282.31	H <sub>2</sub>
PPC113117A	100	無	--	空気
PPC113117B	200	有	197.84	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PPC113121A	150	有	212.72	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PPC113121B	25	無	--	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PPC113133A	150	無	45.45	空気
PPC113133B	200	有	83.07	空気
PPC113135A	200	大部分	74.12	空気
PPC113135B	250	無	48.93	空気
PPC113135C	250	有	83.46	空気
PPC113135D	275	一部	60.71	空気

(150)

白金触媒の従来技術の調製方法では、安価であるために塩化白金前駆体を用いる。本発明に従って製造された白金触媒の大部分は、塩素イオンの使用に共通する、起こりうるシステムの腐食を避けるために、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ （白金アミン）を用いた。塩化物はまた溶液では酸性であり、カーボン分散体のバインダを凝固させる。バインダの凝固により不安定な分散体となり、1時間以内に硬化する。この理由で、アミンは最もよく使われる前駆体の塩である。

**【0425】**

しかし、塩化物の前駆体を用いることにより、変換温度は約  $400^\circ\text{C}$  から  $350^\circ\text{C}$  未満に下がる。噴霧乾燥機が白金触媒の製造を試みるために関心をもたれると、このことがキーポイントとなった。

**【0426】**

後処理の代わりとなるのが還元剤の使用である。従来の噴霧乾燥機で白金の還元に必要な温度まで上げることができない場合、より低温で還元が起こるように、添加剤を用いることができる。この方法では乾燥／か焼は1工程のままであり、後処理に伴ういくつかの問題を解消する。表23に白金電極触媒を製造するのに用いられた実験条件と還元剤を列挙する。

**【表23】**

(151)

表 2 3 . 還元剤を探す実験条件

サンプル	組成 (wt. %)	カーボン支持体	前駆体	温度 (°C)	転化
PPC097109B	20%Pt, 1 eq HCOOH	グラホ 1300	アシ	600F	無
PPC097109A	20%Pt, 1 eq HCOOH	グラホ 1300	アシ	400F	無
PPC097110A	20%Pt, 4 eq HCOOH	グラホ 1300	アシ	600F	無
PPC097109C	20%Pt, 4 eq HCOOH	グラホ 1300	アシ	400F	無
PPC113013B	20%Pt, KBH <sub>4</sub>	グラホ 1300	塩化物	600F	--
PPC113013C	20%Pt, 尿素	グラホ 1300	塩化物	400F	--
PPC056098A	20%Pt, KBH <sub>4</sub>	グラホ 1300	アシ	200	--
PPC056116A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1300	アシ	350	大部分
PPC056117A	20%Pt, 過剰 NaOCH	グラホ 1300	アシ	350	大部分
PPC056118A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1300	アシ	400	小ピーク
PPC056119A	20%Pt, 10%MeOH	グラホ 1300	アシ	350	大部分
PPC056120A	20%Pt, 10%HCOOH	グラホ 1300	アシ	350	大部分
PPC056121A	20%Pt, 10%MeOH	グラホ 1300	アシ	300	一部
PPC056122A	20%Pt, 10%MeOH, 10%HCOOH	グラホ 1300	アシ	300	一部
PPC056141A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1300	塩化物	500	転化
PPC056144A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1322	塩化物	225	小ピーク
PPC056145A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1300	塩化物	225	大部分
PPC056147A	20%Pt, エチレングリコール	グラホ 1322	アシ	300	一部
PPC056148A	20%Pt, エチレングリコール, PVP (10K)	グラホ 1322	アシ	300	一部
PPC056149A	20%Pt, エチレングリコール	グラホ 1300	アシ	300	一部
PPC056150A	20%Pt, エチレングリコール, PVP (10K)	グラホ 1300	アシ	300	一部
PPC056151A	20%Pt, エチレングリコール	グラホ 1300	塩化物	300	
PPC056152A	20%Pt, エチレングリコール	グラホ 1300	塩化物	300	転化
PPC056164A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1300	アシ	521/289	

表 2 3 の結果は、結晶子はよく分散したままで、エタノールもしくはメタノールなどのアルコールが白金の変換温度を約 150°C だけ低くするというを示唆する。

#### 【0427】

リンセイス (Linseis) (Model L81) を用いて、熱重量分析 (TGA) を行なった。TGA を全金属量測定、原子吸光 (AA) 測定の試料調製、および水分含量のために用いた。TGA 測定実行中、カーボンは燃焼してなくなり金属だけが残る、AA 分析の理想的な出発材料となる。触媒中の水の量は 100°C 近くの質量減少から求められる。これは低温で変換された触媒の分析において特に重要である。

(152)

## 【0428】

原子吸光分光法を用いて、パーキンエルマー (Perkin-Elmer) A Analyst 300 で触媒中の金属の量を定量した。触媒を最初に TGA で加熱してカーボン担体を除去した。次に、残った金属ナゲットを王水 (3 : 1 HCl : HNO<sub>3</sub>) に溶解した。得られた溶液を、装置の線形領域内の濃度とするために必要なだけ希釈した。

## 【表 2 4】

表 2 4. 原始吸光の結果概要

サンプル	Wt. %Pt 計算値	方法 1	方法 2	%
PPC056103A	5	5.7	--	--
PPC056104A	10	6.0	9.0	27.0 (フィルタ上に C が残存)
PPC056105A	20	13.9	16.4	36.8 (フィルタ上に C が残存)
PPC056096A	20	13.8*	18.8	32.4 (フィルタ上に C が残存)
PPC056106A	30	21.5	25.1	25.8 (フィルタに C は残っていない)
PPC056106A	40	33.8	--	--
PPC056102A	60	74.3	--	53.6 (フィルタ上に C が残存)
PPC056156A	20	--	16.8	44.0 (フィルタ上に C が残存)
PPC056158A	5	--	7.2	7.2 (フィルタ上に C が残存)

表 2 4 に示されるように、試料を 1300℃ に加熱した後、それにはカーボンの残留物があつた。カーボンは 500℃ で燃焼してなくなるはずだから、これはもっともらしいと思えなかった。試料チャンバ内の利用可能な酸素が約 5 mg の試料により消費されて、残りの試料は酸素不足のままで燃焼できなかったということがわかった。

## 【0429】

透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて、白金結晶子サイズを測定し、また目視でそれらの分散を調べた。結晶子を測定し計数して、図 80、81 および 82 の分布を得た。この手法は、見ることができる、二次粒子端部の結晶子が代表的であるという仮定があるので、結晶子サイズの凡その評価である。さらに、大きな粒

(153)

子と重なりであるものとの間の相違はいつも明白であるとは限らないので、非常に大きな粒子を含めることは難しい。

#### 【0430】

PPC056158BとPPC056159Bとの比較は高表面積カーボン担体の寄与を例示する。試料PPC056158B (SHAWINIGAN BLACK (登録商標)) の結晶子は、PPC056159B (VULCAN (登録商標) XC-72) のものに比べてほぼ半分の大きさである。VULCAN (登録商標) XC-72の表面積は、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) のそれより3倍大きく、平均結晶子サイズは約3分の2である。

#### 【0431】

これらの分布は白金の分散がカーボン担体に依存していることを例示する。前記のように、所定の白金担持量では、より高表面積のカーボン担体からよりよく分散した触媒が得られるはずであるということが予想される。これは図から容易に見て取れる。VULCAN (登録商標) XC-72の表面積は $240\text{ m}^2/\text{g}$ であり、一方SHAWINIGAN BLACK (登録商標) は $80\text{ m}^2/\text{g}$ である。試料PPC056159Bでは白金がSHAWINIGAN BLACK (登録商標) 上に $10\text{ wt}\%$ であり、一方PPC056158BではVULCAN (登録商標) XC-72上に $10\text{ wt}\%$ である。PPC056158B (平均結晶子サイズ $1.8\text{ nm}$ ) の分布はPPC056159B (平均結晶子サイズ $3.0\text{ nm}$ ) のそれよりかなり狭い。この結晶子サイズの60%の違いは、どのような同一の金属担持量も全てのカーボン担体にとって最適であるわけではないであろうという主張を支持する。

#### 【0432】

水素-空気セルを、作業面積が $50\text{ cm}^2$ で、大気圧のガスを有する陰極側に $0.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ の白金を担持するNAFION (登録商標) 112の膜で形成した。

#### 【0433】

MEAの全体としての性能はPRFとして与えられ、これは電位 $0.7\text{ V}$ での電流密度である。表25の結果は、白金の分散を最大化させるとよいという主張

(154)

を支持する。塩化白金で処方された触媒の電気化学的性能は、白金アミンからの触媒の性能よりかなり低い。XRDで評価された結晶子サイズの違いは、アミンに基づく触媒では、塩化物からのものの約4分の1であった。これらの結果は、塩化白金を前駆体として用いようとする場合、よりよい分散が必要であるということを示唆する。

【表 2 5】

表 2 5. PEMFC における Pt/C 電極触媒の電気化学的評価

サンプル	組成 (wt%)	カーボン支持体	前駆体	処理温度 (°C)	EC 活性 (mA/cm <sup>2</sup> )
PPC093109A	20%Pt	グラホ 1300	アミン	500	110, 38 alk
PPC093109B	20%Pt	グラホ 1300	アミン	600	35 alk 0.6V
PPC056087A	20%Pt	グラホ 1300	アミン	500	210
PPC056093A	20%Pt	グラホ 1300	アミン	475	作動せず
PPC056096A	20%Pt	グラホ 1300	アミン	500	190
PPC056101A	40%Pt	グラホ 1300	アミン	500	280
PPC056104A	10%Pt	グラホ 1300	アミン	500	120
PPC056105A	20%Pt	グラホ 1300	アミン	500	230
PPC056106A	30%Pt	グラホ 1300	アミン	500	120
PPC056142A	20%Pt	グラホ 1300	塩化物	350	10
PPC056143A	20%Pt	グラホ 1322	塩化物	500	180/190
PPC056144A	20%Pt, 10%EtOH	グラホ 1322	塩化物	225	75
PPC056156A	20%Pt	グラホ 1300	アミン	500	240
PPC056157A	20%Pt	グラホ 1322	アミン	482/244	240
PPC056157C	20%Pt	グラホ 1300	アミン	482/249	110
PPC056158B	10%Pt	グラホ 1322	アミン	517/265	180
PPC056159B	10%Pt	グラホ 1300	アミン	515/274	240
PPC056163C	20%Pt	グラホ 1300	アミン	526/282	120
PPC056164C	20%Pt	グラホ 1322	アミン	524/287	260

MEAの調製は多大の労力を要するので、素早いスクリーニングへの試みとして表 2 5 の触媒のいくつかをアルカリ性陰極として試験した。結果はMEAから得られたものと直接比較できないが、相対的な活性は触媒活性を評価するのに有用であると考えられている。

## 【0 4 3 4】

同一の噴霧乾燥機条件で形成された、PPC056163C (SHAWINI GAN BLACK (登録商標)) および PPC056164C (VULCAN (登録商標) XC-72) の比較は、再び変換温度への担体の寄与を例示する

(155)

。したがって、噴霧乾燥機処理条件と組合せて、より高表面積のカーボン担体を用いるべきである。

**【0435】**

試料PPC056156Aもまた白金担持SHAWINIGAN BLACK（登録商標）であるが、電気化学的活性はずっと妥当な値である。PPC056159BとPPC056163Cの比較で、噴霧乾燥機処理温度は白金の変換にとって低温限界値であると思われる。10wt%の白金では、変換は成功し、電気化学的活性は非常に良好である。しかし、20wt%の白金では、電気化学的活性はかなり低く、白金が同じ状態にないということを示している。

**【0436】**

粒子は噴霧乾燥機中では高温壁面リアクター中より低い温度に曝されていると結論することができる。この発見は、SHAWINIGAN BLACK（登録商標）はVULCAN（登録商標）XC-72より高い温度が必要であるということを示唆するが、このメカニズムは表面積依存性であるのかあるいはカーボン間の構造上の相違によるのかは直ちに明らかではない。

**【0437】**

本発明のPt/C電極触媒と従来技術の10wt%および20wt%のPt/VULCAN（登録商標）XC-72との間のPtクラスターサイズ分布の比較がTEMデータから得られた。このデータは、同一のカーボン担体、VULCAN（登録商標）XC-72と10wt%のPt濃度では、従来技術の試料に対して $d_{av} = 2.5 \text{ nm}$ の平均Pt結晶子サイズが観察され、一方本発明の電極触媒に対して $d_{av} = 1.8 \text{ nm}$ が求められた。この結果は、同一のPt濃度で同一の担体を用いられた場合、本発明の噴霧生成方法はPtがよりよく分散した電極触媒を作り出すということを示す。

**【0438】**

本発明の20wt%電極触媒の優れた特性に対する従来技術の電極触媒の特性が図83に例示されている。本発明の電極触媒は、同一のPt担持量で、従来技術の電極触媒に対してほぼ50%の向上を示す。前記比較の本発明の電極触媒は、従来技術の電極触媒で用いられたVULCAN（登録商標）XC-72に対

(156)

して、SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 担体でつくられたということに注意すべきである。SHAWINIGAN BLACK (登録商標) 担体はかなり小さい表面積をもち、したがってずっと大きな表面積を有するVULCAN (登録商標) XC-72に比べて、この担体上でPtの高分散を達成することはより難しい。

**【0439】**

図84に示された、最近の10重量パーセント噴霧乾燥機スケールアップ試料(VULCAN (登録商標) XC-72およびSHAWINIGAN BLACK (登録商標) 両担体上)に対する電気化学的試験の結果は、超音波を用いてつくった実験室スケール試料の優れた性能にほとんど匹敵する。図85に示された、最近の20wt%噴霧乾燥機スケールアップ試料、VULCAN (登録商標) XC-72に調製された試料に対する電気化学的試験の結果は、20wt%の従来技術の市販試料に比べて優れた性能を示す(約40%優れる)。

**【0440】**

次に、これらのPt/C電極触媒を用いて、既存の市販MEAとの比較のために実験室プロトタイプMEAをつくった。このMEAを燃料電池製造業者により監督される独立した実験機関で試験した。目標は、可能な最少のPt担持量で、0.6Vで約600mA/cm<sup>2</sup>という性能を満たす性能をもったMEAを作り上げることである。現行の市販MEAのPt担持量は長期間の商品化のためにはあまりに高いので、Pt担持量を低くすることは商品化への道程をより長くする。

**【0441】**

全Pt担持量が0.8mgPt/cm<sup>2</sup>である従来技術のMEAに対する、20wt%Pt/C触媒を0.25mgPt/cm<sup>2</sup>の全担持量で含むMEAの性能の比較が図86に示されている。本発明の触媒を含むMEAは3分の1より少ないPtを含むという条件のもとで、このプロットは2種のMEAが類似の性能であることを示している。

**【0442】**

この結果が特定の試料もしくはPtの分散に限定されないということを示すた



(157)

めに、その使用が別の 1 組の性能仕様を有する、別の分極曲線を作成した。この場合、60 wt % Pt / C 試料を調製し、これを単体の Pt ブラック（すなわち 100 % Pt）に対して MEA で試験した。より少ない Pt を含む、本発明の電極触媒は低電流密度では同程度の性能であり、高電流密度ではより優れた性能であった。

#### 【0443】

これらの材料の商業的応用で重要な別の点は、性能が維持される期間である。一定電流での電圧あるいは一定電圧での電流のいずれかを記録することにより、これを求めることができる。図 87 および 88 は示された条件下での、一定電圧での電流密度の変化に関するある情報を提供する。

#### 【0444】

このように、本発明の電極触媒を用いて作られた MEA は、0.8 mg Pt / cm<sup>2</sup> である従来技術の MEA に対して、0.25 mg Pt / cm<sup>2</sup> で同じ性能を示した。

#### 【0445】

##### PEMFC 陽極用の Pt - Pu / C および Pt - Pd - Ru / C 電極触媒

以下の、2 成分および 3 成分触媒の構造および組成の評価の目的は、最高の電気化学的活性を有する触媒が得られる加工条件を明らかにすることである。PEMFC 陽極触媒は、水素の酸化反応に対する電極触媒活性に加えて、CO 耐性でなければならない。この評価の重要な点は金属間の合金化度を求めることである。最も重要な分析情報は XRD、TEM、および電気化学的評価から得られる。

#### 【0446】

表 26 は作製された 2 成分触媒 Pt - Ru / C を列挙し、表 27 は作製された 3 成分触媒 Pt - Pd - Ru / C を列挙する。

#### 【表 26】

(158)

表 2 6. Pt-Ru/C 電極触媒を調製するための実験条件

サンプル	組成 (wt. %)	カーボン支持体	前駆体	温度 (°C)
PPR056073A	20wt. %Pt/Ru 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	500
PPR056074A	20wt. %Pt/Ru 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	500
PPR056076A	20wt. %Pt/Ru 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	400
PPR056077A	20wt. %Pt/Ru 1:1	グラホ 1300	水酸化物/ニ ロシル	400
PPR056077E	20wt. %Pt/Ru 1:1	グラホ 1300	水酸化物/ニ ロシル	250
PPR097110B	20%Pt/Ru, 1:1	グラホ 1301	アミン/ニトロシル	600F
PPR097111A	20%Pt/Ru, 1eq HCOOH	グラホ 1306	アミン/ニトロシル	600F
PPR097110C	20%Pt/Ru, 1eq HCOOH	グラホ 1307	アミン/ニトロシル	400F
PPR097111C	20%Pt/Ru, 4eq HCOOH	グラホ 1308	アミン/ニトロシル	600F
PPR097111B	20%Pt/Ru, 4eq HCOOH	グラホ 1309	アミン/ニトロシル	400F
PPR097126A	60%Pt/Ru, 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	500
PPR093104E	20%Pt/Ru, 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	550
PPC093105A	20%Pt/Rt, 1:1 NaBH <sub>4</sub>	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	400
PPC093105B	20%Pt/Rt, 1:1 NaBH <sub>4</sub>	グラホ 1300	アミン/ニトロシル	350
PPR113014A	20%Pt/Rt, 1:1	グラホ 1300	塩化物	400F
PPR113014B	20%Pt/Rt, 1:1	グラホ 1300	塩化物	400F
PPR113014C	20%Pt/Rt, 1:1	グラホ 1300	塩化物	400F
PPR113015A	20%Pt/Rt, 1:1, KBH <sub>4</sub>	グラホ 1300	塩化物	400F
PPR113015B	20%Pt/Rt, 1:1, 尿素	グラホ 1300	塩化物	400F
PPR093109C	20%Pt/Rt, 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトレート	600
PPR093109D	20%Pt/Rt, 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトレート	500
PPR056088A	20%Pt/Rt, 1:1	グラホ 1300	アミン/ニトレート	500

【表 2 7】

(159)

表 27. Pt/Ru/Pd 電極触媒を調整するための実験条件

サンプル	組成 (wt. %)	カーボン支持 体	前駆体	温度 (°C)
PPC113015C	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113016A	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113017A	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113017B	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113016B	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40, KBH <sub>4</sub>	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113017C	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20, KBH <sub>4</sub>	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113016C	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40, 尿素	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPC113018A	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20, 尿素	グラファイト 1300	塩化物	400F
PPP093105C	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	500
PPP093105D	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	550
PPP093105E	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	600
PPP093105F	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	650
PPP093105G	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	700
PPP093106A	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	500
PPP093106B	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	550
PPP093106C	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	600
PPP093106D	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	650
PPP093106E	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	700
PPP093107A	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	400
PPP093107B	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラファイト 1300	アミン/ニトレート	500

(160)

PPP093109E	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラホ 1300	アミン/ニトレート	500
PPP093109F	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラホ 1300	アミン/ニトレート	600
PPP093109G	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラホ 1300	アミン/ニトレート	600
PPP093109H	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラホ 1300	アミン/ニトレート	500
PPP056089A	20%Pt/Pd/Ru, 30:30:40	グラホ 1300	アミン/ニトレート	500
PPP056090A	20%Pt/Pd/Ru, 40:40:20	グラホ 1300	アミン/ニトレート	500

XRD スペクトルは Pt-Ru に対応し金属の合金化を示すピークを示した。

パラジウムおよび白金の双方とも王水に溶けるので、パラジウムの分析は白金の分析に似ている。ルテニウム含有触媒の元素分析は単純ではない。TGA でカーボンを除去した後、試料は 2 つのルートで分析可能である。簡単な、王水への溶解を用いて試料の白金（また存在する場合、パラジウムも）含有量を求め、次にルテニウム含量を差として求めることができる。より正確には、過酸化ナトリウムで加熱することにより試料をナトリウム融解させ、次に王水で浸出させてもよい。次に、得られた溶液を原子吸光により分析することができる。

#### 【0447】

本発明の Pt-Ru/C および Pt-Ru-Pd/C 触媒の相対的電気化学活性が調べられた。触媒を電極にプレスし、7N の KOH 中  $50 \text{ mg/cm}^2 \text{ XC-35}$  のガス拡散層を有する  $20 \text{ mg/cm}^2$  の活性層として評価した。

#### 【表 28】

表 28. Pt-Ru/C 及び Pt-Ru-Pd/C 触媒の電気化学的評価データ

サンプル	組成	温度 (°C)	PRF in 7N KOH
PPR093109C	PtRu	600	25
PPR093109D	PtRu	500	18
PPR093109E	PtPdRu	500	35
PPR093109F	PtPdRu	600	30

表 28 に示されるように、パラジウムの添加は触媒の電気化学的活性をかなり増加させた。類似の触媒、PPC093106A を MEA に入れてつくりリフォーマイト (reformat) で試験した。リフォーマイトでの試験結果は図

(161)

89の分極曲線に示されている。

#### 【0448】

図89は、純粋な水素およびリフォーメイトの両方でPPC093106Aの電気化学的活性を比較する。ほとんど分極曲線が重なっていることから、この触媒の優れたCO耐性を知ることができる。このPt-Pd-Ru触媒は、純粋な水素で機能するのとほとんど同様にリフォーメイトで機能する。

こうして、Pt-Ru/CおよびPt-Ru-Pd/C電極触媒を用いて、小濃度のCOおよび低濃度の水素の存在下における優れた性能が示された。

#### 【0449】

##### ポリマー修飾粒子

任意の電源装置のガス拡散層(GDL)は、水溶液に対する不透過性と合わせて、最大のガス透過が可能でなければならない。ガス拡散層を得る様々な方法がある。用途に応じてこの層は連続的なフルオロカーボンポリマー膜、疎水化されたカーボンブラックあるいは疎水化された金属酸化物などの複合材料などでありうる。疎水性層は、電解質がしみ出すのを防ぎながら、活性種が移動できる最適の大きさのチャンネルおよび疎水性細孔を有する層をなすのに適する構造をもって配置されなければならない。さらに、疎水性細孔は電源装置に周囲の水蒸気が侵入するのを防がなければならない。支持体と疎水性成分の割合を変えることにより、また/または疎水性層に勾配をつけることにより、疎水性層の疎水性の制御を行なうことができる。表29に、本発明に従って製造された疎水化粉末複合体(ポリマー修飾カーボン)を纏める。

#### 【0450】

フルオロカーボンポリマーが5~60重量%の範囲の様々な割合である、SHAWINIGAN BLACK(登録商標)およびPWAなどの様々なカーボンの分散体を剪断混合した。次に、表29に示されるように、分散体を様々な温度で噴霧乾燥した。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>などの金属酸化物の分散体を界面活性剤を用いて調製した。フルオロカーボンポリマー分散体を、界面活性剤の存在下泡立つのを防ぐために低出力で、金属酸化物分散体と剪断混合した。次に、分散体を噴霧乾燥した。

(162)

## 【0451】

最終粉末の表面積および細孔容積を窒素吸着－脱着技法により測定した。最終複合体の表面積は疎水化カーボンもしくは金属酸化物の表面積により求められる。

【表 2 9】

表 2 9. ポリマー修飾粉末組成

サブストレート	温度	テフロン	S. A.	細孔体積	平均細孔直径
	(° F)	(wt. %)	(m <sub>2</sub> /g)	(cm <sub>3</sub> /g)	(nm)
SHAWINIGAN BLACK (R)	400	5	33	0.1384	16.8
SHAWINIGAN BLACK (R)	600	5	30.3	0.1361	18
SHAWINIGAN BLACK (R)	400	35	28.5	0.11	15.4
SHAWINIGAN BLACK (R)	600	35	27	0.1294	19.2
シリカ	600	60	81	0.614	30.3
SHAWINIGAN BLACK (R)	640	50	31.6	0.0843	10.6
SHAWINIGAN BLACK (R)	610	50	23	0.11	18.9
SHAWINIGAN BLACK (R)	640	35	101	0.13	5
SHAWINIGAN BLACK (R)	600	35			
PWA	615	50	226	0.17	3
PWA	600	50			
PWA	630	35	352	0.22	2.5
PWA	600	35			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	50			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	35			
TiO <sub>2</sub>	600	50			
TiO <sub>2</sub>	600	35			
TiO <sub>2</sub> (疎水性)	600	50	19.9	0.0747	14.9
TiO <sub>2</sub> (疎水性)	600	35			

次に、界面活性剤はガス拡散層の性能に影響を与えるので、存在する何らかの界面活性剤もしくはバインダを燃焼させるために、ポリマー修飾カーボン複合体を 300℃で 15 分間後処理した。ポリマー修飾カーボンを MnO<sub>x</sub>/C 触媒と共にガス拡散層にプレスして、電気化学的に測定した。同様に、別のソースからのポリマー修飾カーボンブラックを同一の触媒と共にガス拡散層にプレスして、

(163)

本発明のポリマー修飾カーボンブラックの電気化学的性能と比較した。

**【0452】**

図90は、様々なソースで調製されたポリマー修飾カーボンブラックに対してプロットされた分極曲線である。分極曲線からわかるように、本発明によるポリマー修飾カーボンは、酸素中および空気中で、特に輸送および拡散の制限が支配的になる $100\text{ mA/cm}^2$ の電流密度でよりよく機能する。このことは図91からいっそう明らかであり、これは空気と酸素中の性能の違いのデルタEプロットである。酸素中と空気の違いは、本発明のポリマー修飾カーボンでは非常に小さく、このことは、本発明のポリマー修飾カーボンを用いて調製されたガス拡散層はより優れた性能であるということを証明する。

**【0453】**

シリンジによる分配 (syringe dispensing) およびスクリーン印刷などの方法で、これらの材料をより薄く印刷すると、ガス拡散層の厚さをさらに減少させることができる。ポリマー修飾カーボン配合物は、分極曲線の輸送と拡散に支配される部分の性能をさらに向上させる、薄い層を付着させるために、アルファータルピネオールでまたイソプロパノールで調製された。

**【0454】**

「テフロン化 (TEFLONIZED)」ブラックは疎水化されており、カーボンと噴霧されたフルオロカーボンポリマー (TEFLON (登録商標)) を用いる。触媒サイトへの化学種の輸送を容易にするなどの様々な用途のために、類似の複合体を製造することができる。特定の用途のために、支持体上に分散されるポリマーを選択することができる。例えば、NAFION (登録商標) 膜へのプロトンの輸送を容易にするために、ポリマー修飾NAFION (登録商標) カーボンを調製した。NAFION (登録商標) 溶液を、VULCAN (登録商標) XC-72およびSHAWINIGAN BLACK (登録商標) の様々なカーボン分散体と混合し、 $204^{\circ}\text{C}$  ( $400^{\circ}\text{F}$ ) で噴霧乾燥した。表30はこれらのポリマー修飾材料を纏めたものである。

**【表30】**

(164)

表 3 0. ポリマー修飾粉末

生成 #PNF	組成 (wt. %) NAFION(R)	カーボン支持 体	SA (M <sup>2</sup> /g)	細孔体 積	平均細 孔直径	PSD d90 ミクロ ン
056129B	15	VULCAN(R) XC-32	71.36	0.262	14.7	19
056129C	10	VULCAN(R) XC-32	76.8	0.284	14.8	0.7
056130A	5	VULCAN(R) XC-32	86.43	0.334	15.46	0.8
056130C	15	SHAWINIGAN BLACK (R)	36.97	0.171	18.51	1.2
056131A	10	SHAWINIGAN BLACK (R)	36.96	0.167	18.06	1.2
056131B	5	SHAWINIGAN BLACK (R)	37.8	0.174	18.4	1.5

図 9 2 および図 9 3 は本発明によるポリマー修飾カーボン、特に 5 w t % の N A F I O N (登録商標) で修飾された S H A W I N I G A N B L A C K (登録商標) の S E M 顕微鏡写真である。

尚、添付図面において c m <sup>2</sup> は c m <sup>2</sup> (平方センチメートル)、m <sup>2</sup> は m <sup>2</sup> (平方メートル) を表すものとする。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態による電極触媒粒子の生成工程を示す図。

【図 2】 本発明の実施形態による電極触媒粉末の製造に有用な二流体ノズルを示す図。

【図 3】 本発明の実施形態による電極触媒粉末の製造に有用な噴霧乾燥機を示す図。

【図 4】 本発明の実施形態による粒子形成のための噴霧変換に有用なハイブリッド垂直リアクターシステムを示す図。

【図 5 a】 本発明による直接描画デポジション法を示す図。

【図 5 b】 本発明による直接描画デポジション法を示す図。

【図 6】 電池あるいは燃料電池などのエネルギーデバイスの 3 相界面を示す図。

【図 7】 本発明の実施形態による空気陰極を示す図。



(165)

【図 8】 本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。

【図 9】 本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。

【図 10】 本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。

【図 11】 本発明の別の実施形態による空気陰極を示す図。

【図 12】 本発明の実施形態による、電極を構成する複数の単層を含む空気陰極を示す図。

【図 13 a】 本発明による空気陰極への、二酸化炭素還元層の組み込みを示す図。

【図 13 b】 本発明による空気陰極への、二酸化炭素還元層の組み込みを示す図。

【図 14 a】 本発明の実施形態による亜鉛-空気電池を示す図。

【図 14 b】 本発明の実施形態による亜鉛-空気電池を示す図。

【図 15】 本発明の実施形態による金属/空気電池を示す図。

【図 16】 本発明の実施形態による金属/空気電池を示す図。

【図 17】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリを概略的に示す図。

【図 18】 膜電極アセンブリを示す図。

【図 19】 分極曲線を示す図。

【図 20】 分極曲線を示す図。

【図 21】 分極曲線を示す図。

【図 22】 様々な厚さの活性層を示す図。

【図 23】 分極曲線を示す図。

【図 24】 分極曲線を示す図。

【図 25】 分極曲線を示す図。

【図 26】 粒子構造を示す図。

【図 27】 層構造を示す図。

【図 28】 粒子構造を示す図。

【図 29】 粒子構造を示す図。

【図 30】 粒子構造を示す図。

【図 31】 本発明の実施形態による、超音波により生成した電極触媒粉末

(166)

のSEM顕微鏡写真を示す図。

【図32】 本発明の実施形態による、超音波により生成した電極触媒粉末の粒径分布を示す図。

【図33】 本発明の実施形態による、超音波により生成した電極触媒粉末の粒径分布を示す図。

【図34】 本発明の実施形態による、噴霧乾燥による電極触媒粉末の粒径分布を示す図。

【図35】 本発明の実施形態による電極触媒粉末での、電極触媒活性の、 $MnO_x$  クラスタサイズ依存性を示す図。

【図36】 本発明の実施形態による電極触媒粉末での、電極触媒活性の、XPSピークの相対強度依存性を示す図。

【図37】 本発明の実施形態による高表面積電極触媒粉末での、マンガンを濃度を増加することによる表面積への効果を示す図。

【図38】 本発明の実施形態による高表面積電極触媒粉末での、マンガンを濃度を増加することによる表面積への効果を示す図。

【図39】 本発明の実施形態による高表面積電極触媒粉末上での活性種の分散に対するマンガンの濃度の効果を示す図。

【図40】 本発明の実施形態による高表面積電極触媒粉末上での活性種の分散に対するマンガンの濃度の効果を示す図。

【図41】 電極触媒粒子の $MnO_x$  担持量の効果を示す図。

【図42】 電極触媒粒子の $MnO_x$  担持量の効果を示す図。

【図43】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。

【図44】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。

【図45】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。

【図46】 表面積に対するリアクター温度の効果を示す図。

【図47】 表面積に対するリアクター温度の効果を示す図。

【図48】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。

【図49】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。

【図50】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。

(167)

- 【図 5 1】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 2】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 3】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 4】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 5】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 6】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 7】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す分極曲線を示す図

。

- 【図 5 8】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 5 9】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 0】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 1】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 2】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 3】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 4】 噴霧変換温度の関数として表面積を示す図。
- 【図 6 5】 表面積の関数として結合エネルギーを示す図。
- 【図 6 6】 変換温度の関数として X P S 相対強度を示す図。
- 【図 6 7】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 8】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 6 9】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 7 0】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 7 1】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 7 2】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 7 3】 本発明による膜電極アセンブリの性質を示す図。
- 【図 7 4】 白金担持量の関数として表面積を示す図。
- 【図 7 5】 温度の関数として表面積を示す図。
- 【図 7 6】 X R D パターンの F W H M により測定された場合の、白金結晶

径を示す図。

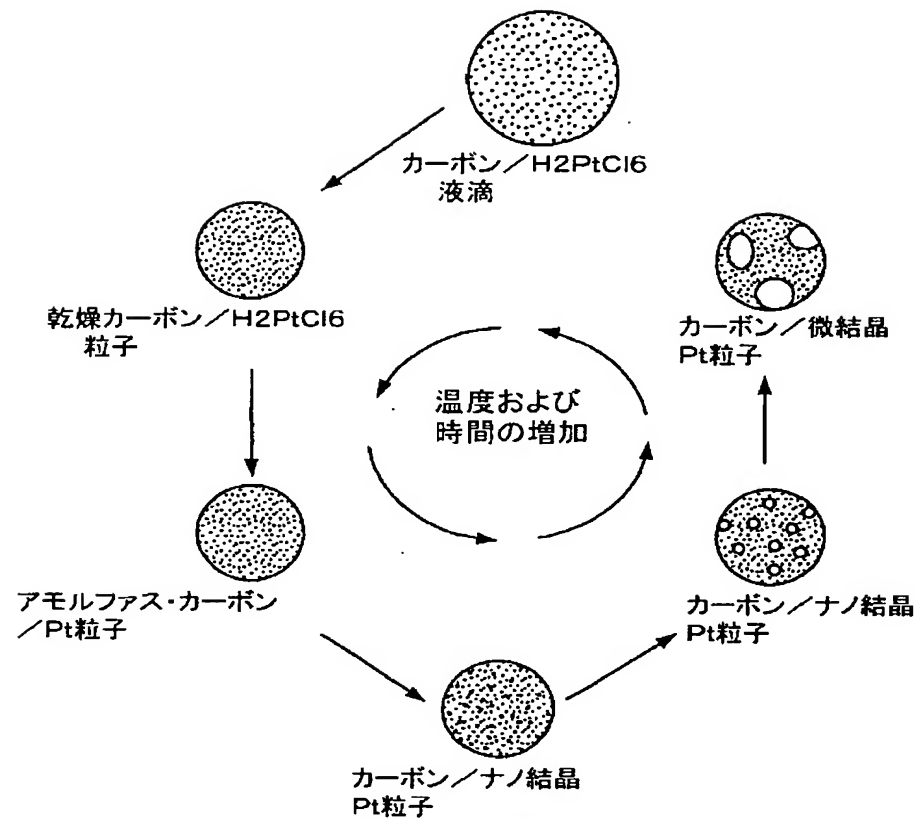
- 【図 7 7】 白金充填量の関数として F W H M を示す図。

(168)

- 【図 78】 変換温度の関数として FWHM を示す図。
- 【図 79】 本発明の実施形態による電極触媒粉末の TEM 顕微鏡写真を示す図。
- 【図 80】  $P_t/C$  電極触媒の平均結晶子サイズを示す図。
- 【図 81】  $P_t/C$  電極触媒の平均結晶子サイズを示す図。
- 【図 82】  $P_t/C$  電極触媒の平均結晶子サイズを示す図。
- 【図 84】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 85】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 86】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 87】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 88】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 89】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 90】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 91】 本発明の実施形態による膜電極アセンブリの性能を示す図。
- 【図 92】 本発明によるポリマー修飾粒子の SEM 顕微鏡写真。
- 【図 93】 本発明によるポリマー修飾粒子の SEM 顕微鏡写真。

(169)

【図 1】



【図 2】

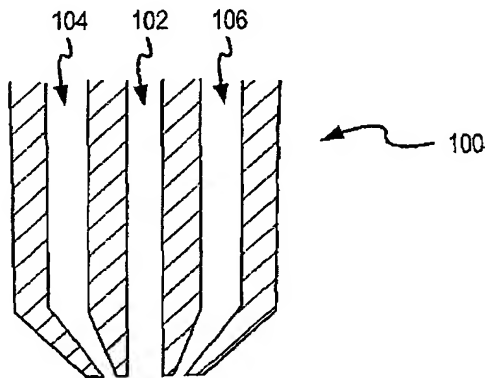


FIG.2

(170)

【図 3】

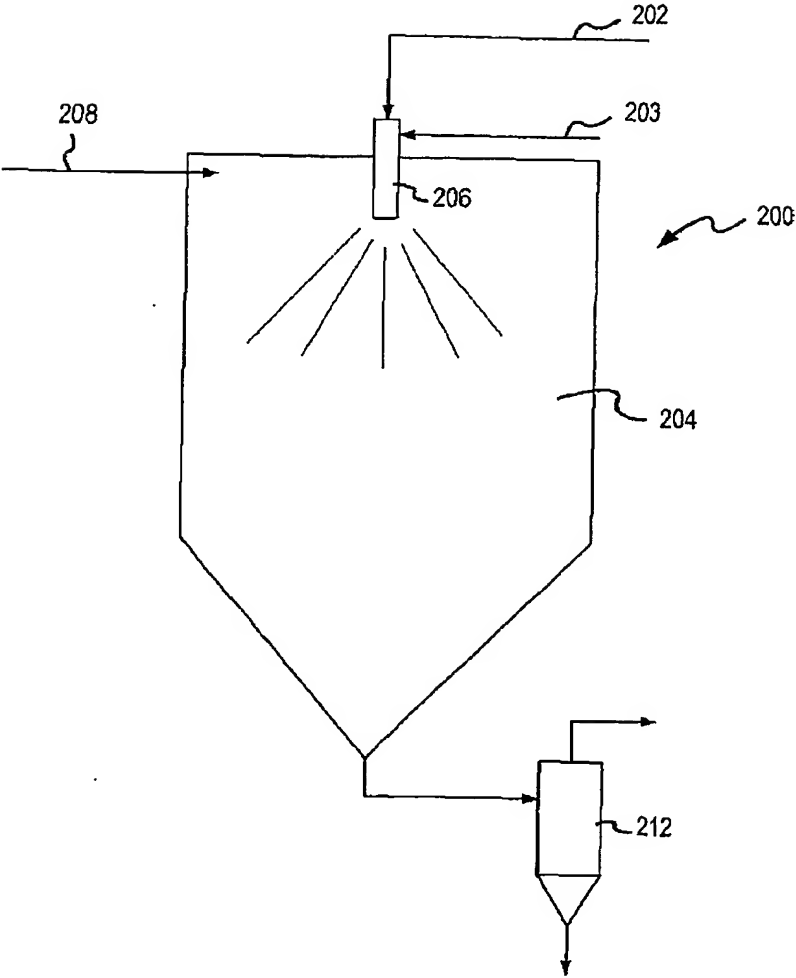


FIG.3

(171)

【図 4】

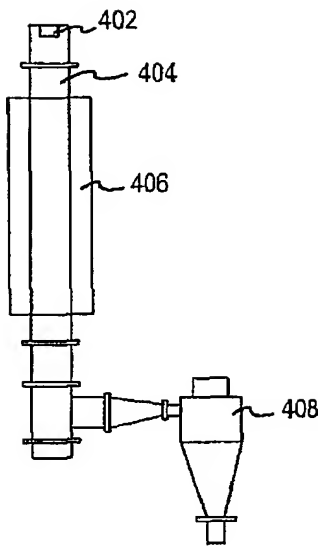


FIG.4

【図 5 ( a )】

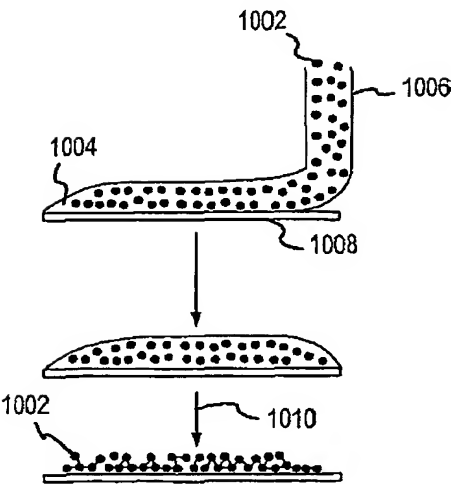


FIG.5(a)

(172)

【図 5 (b)】

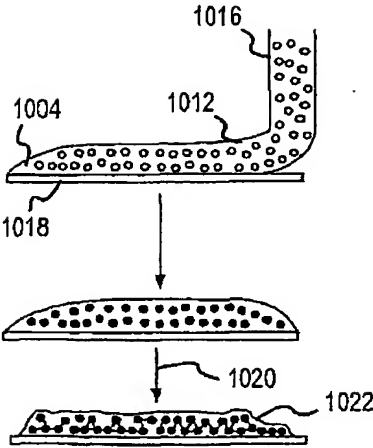


FIG.5(b)

【図 6】

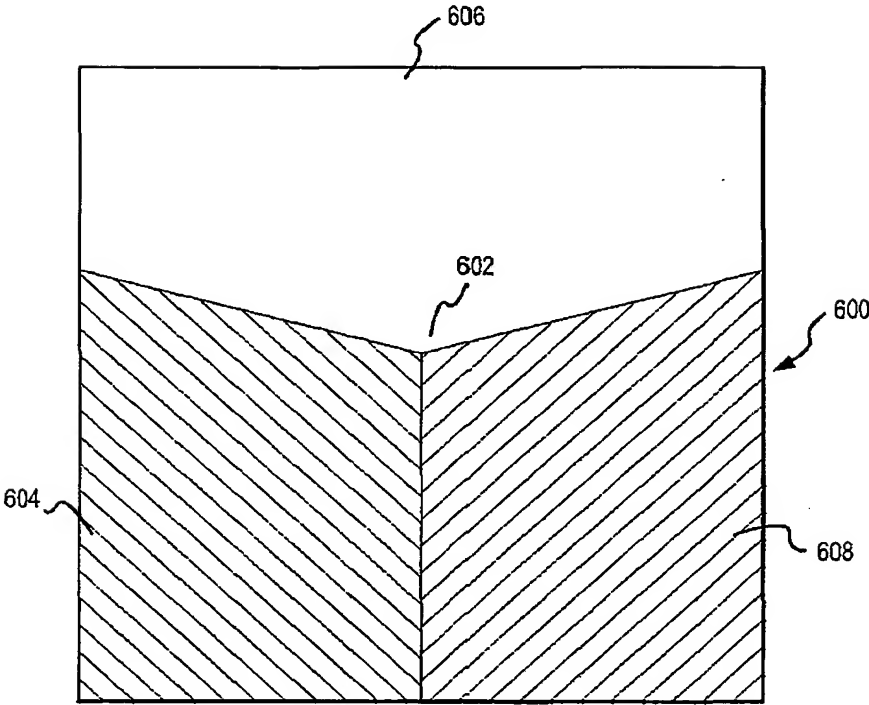


FIG.6



(173)

【図 7】

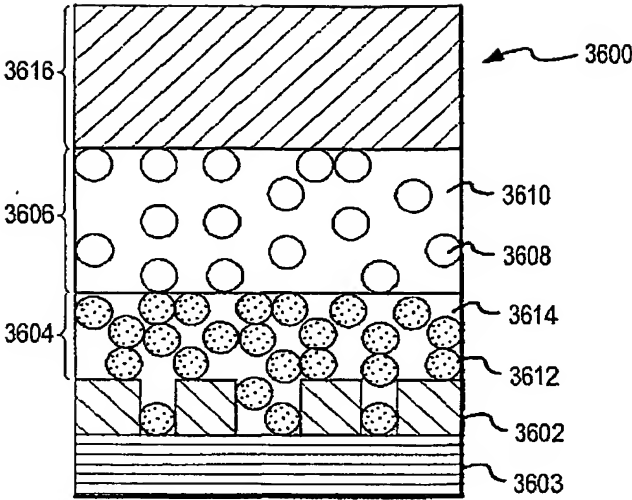


FIG.7

【図 8】

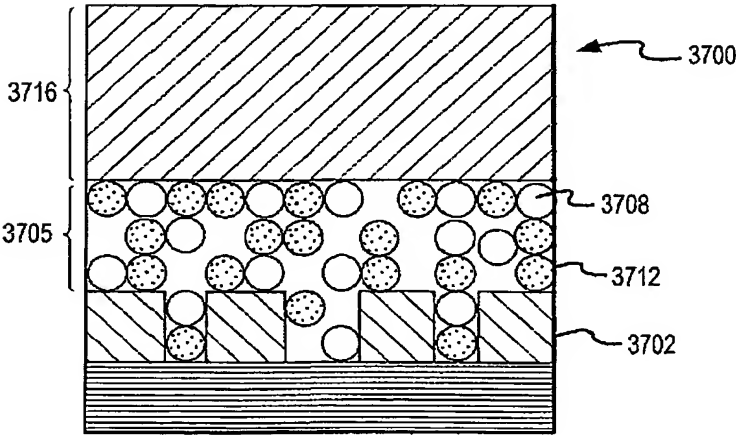


FIG.8

(174)

【図 9】

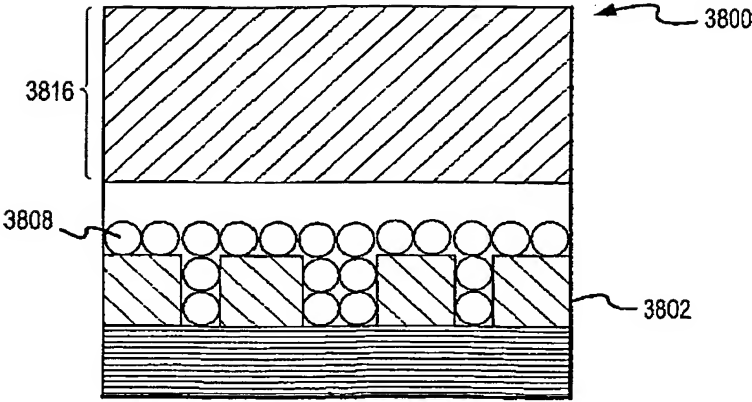


FIG.9

【図 10】

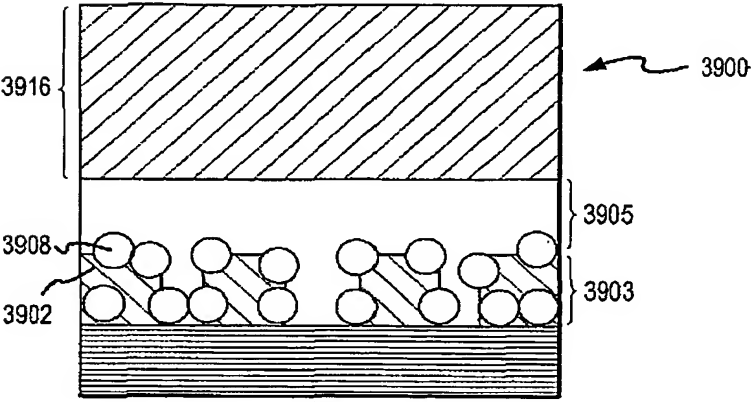


FIG.10

(175)

【図 1 1】

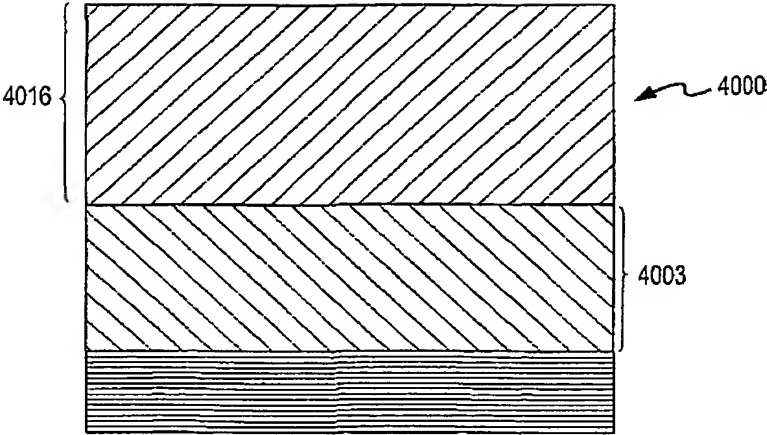


FIG.11

【図 1 2】

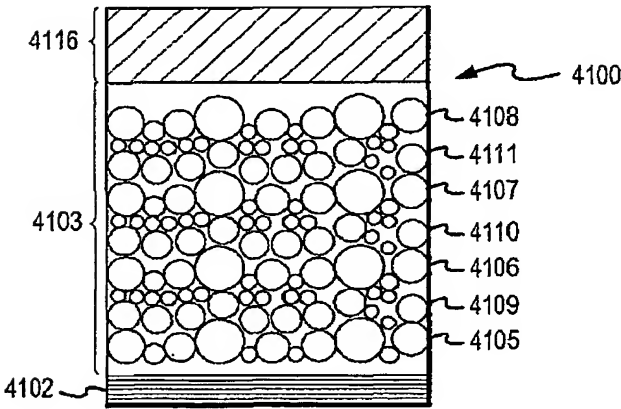


FIG.12

(176)

【図 13 (a)】

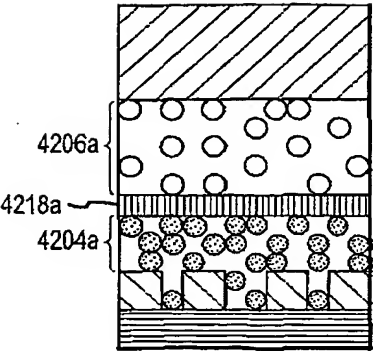


FIG.13(a)

【図 13 (b)】

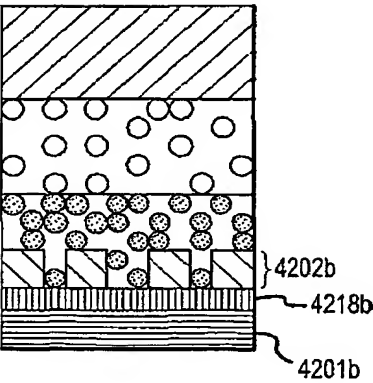


FIG.13(b)

(177)

【図 14 (a)】

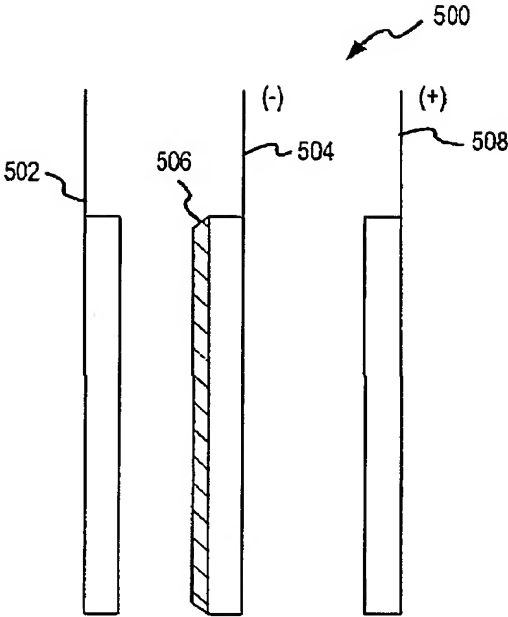


FIG.14(a)

【図 14 (b)】

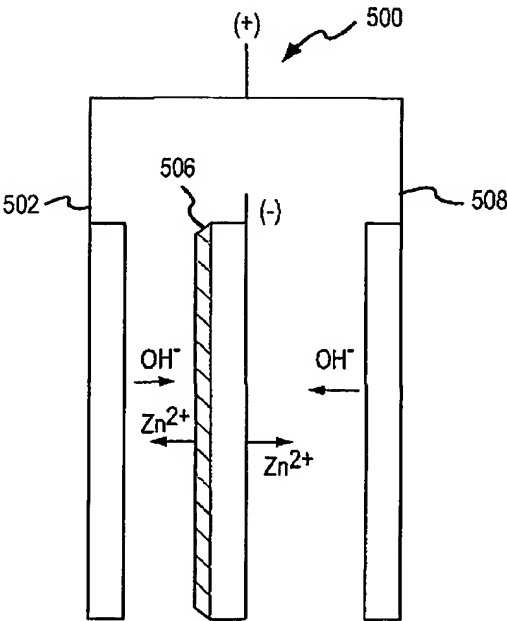
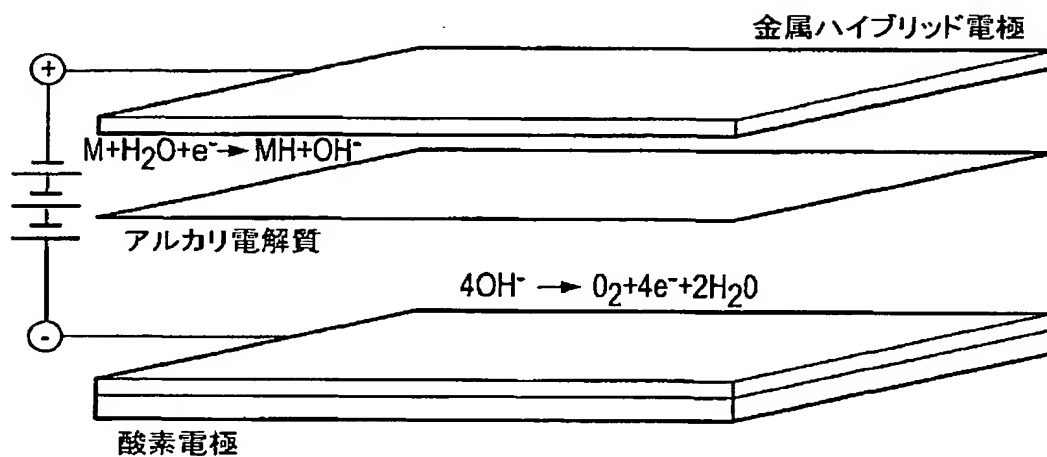


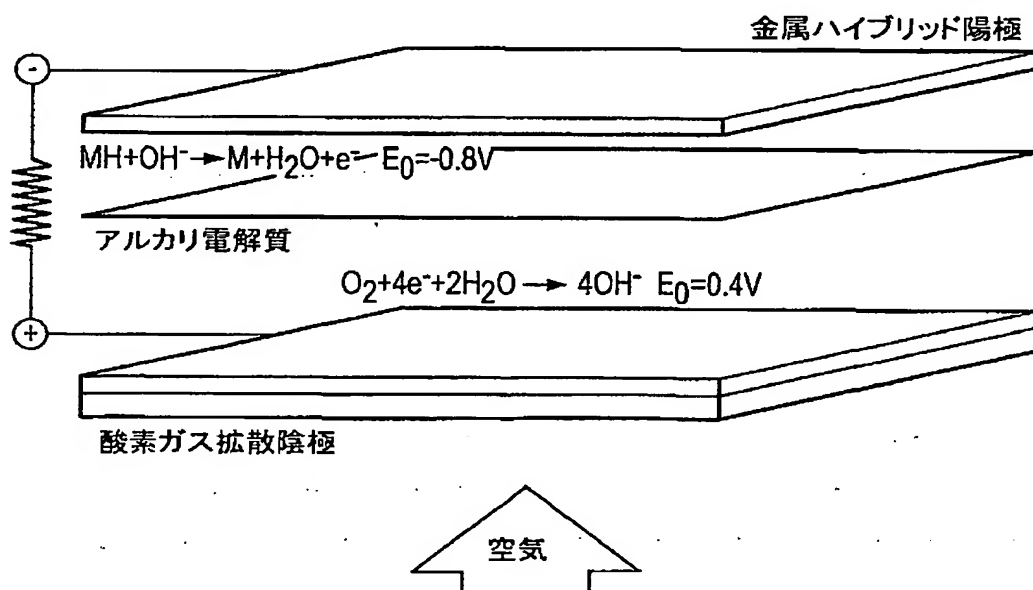
FIG.14(b)

(178)

【図 15】

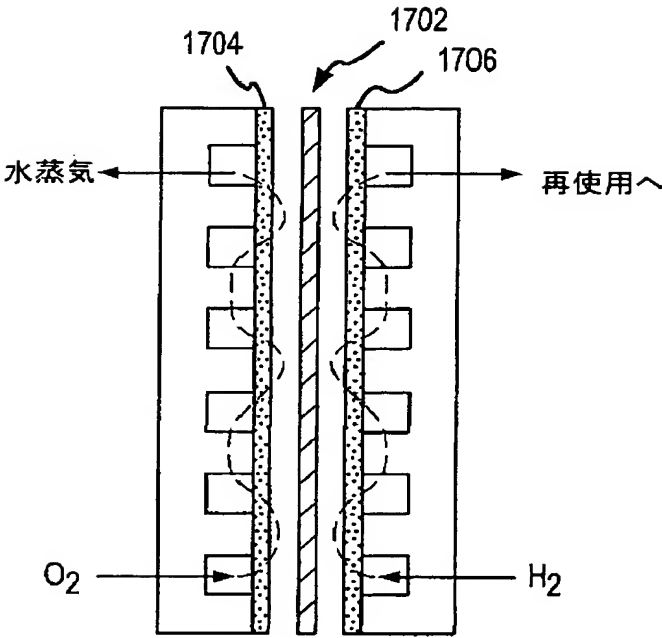


【図 16】

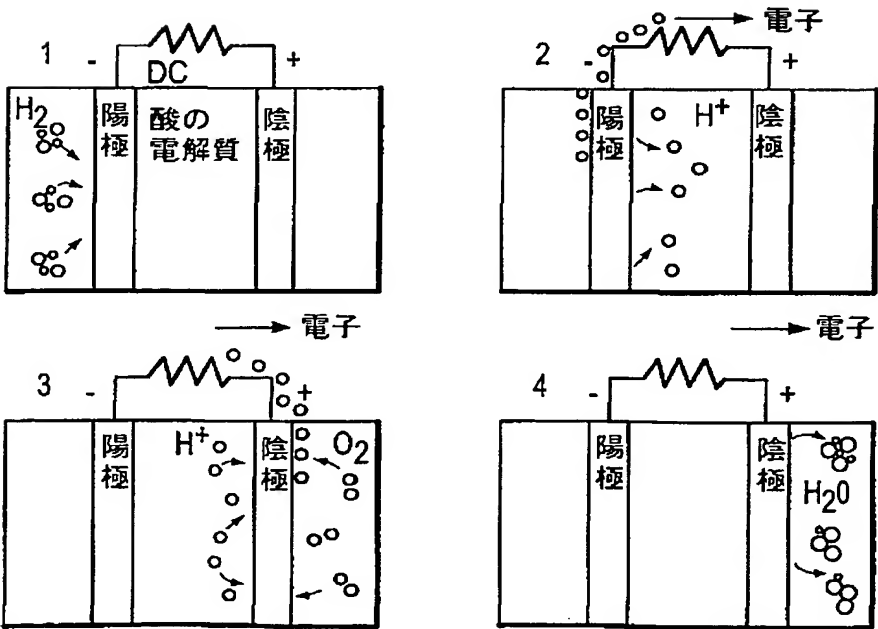


(179)

【図 17】

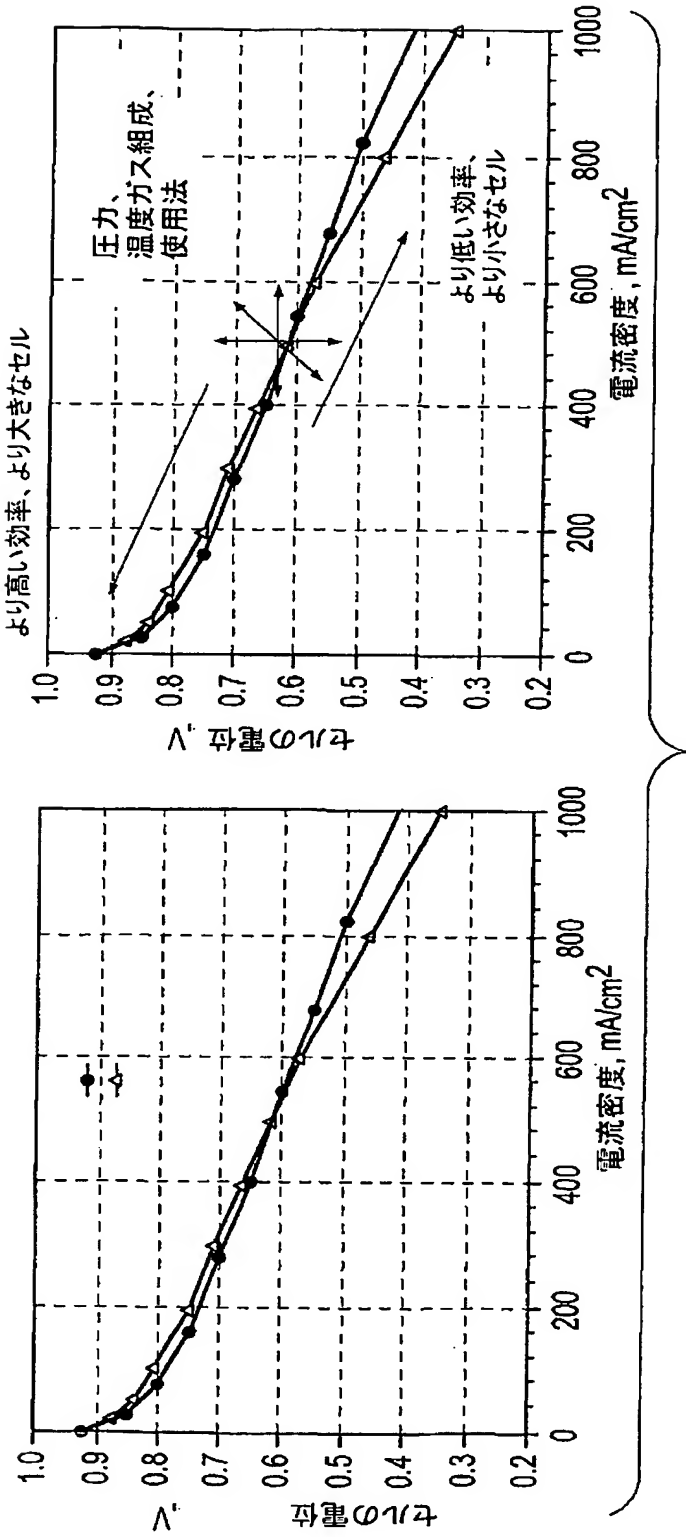


【図 18】



(180)

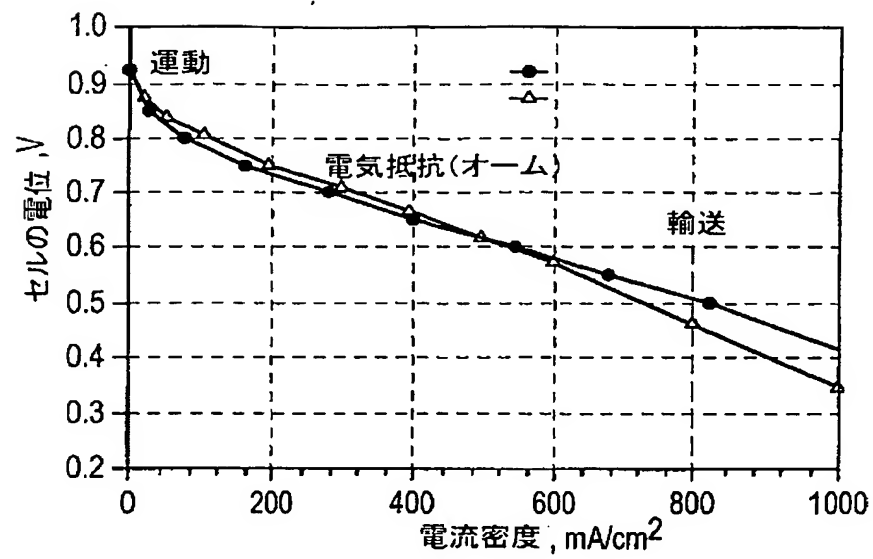
【図 19】



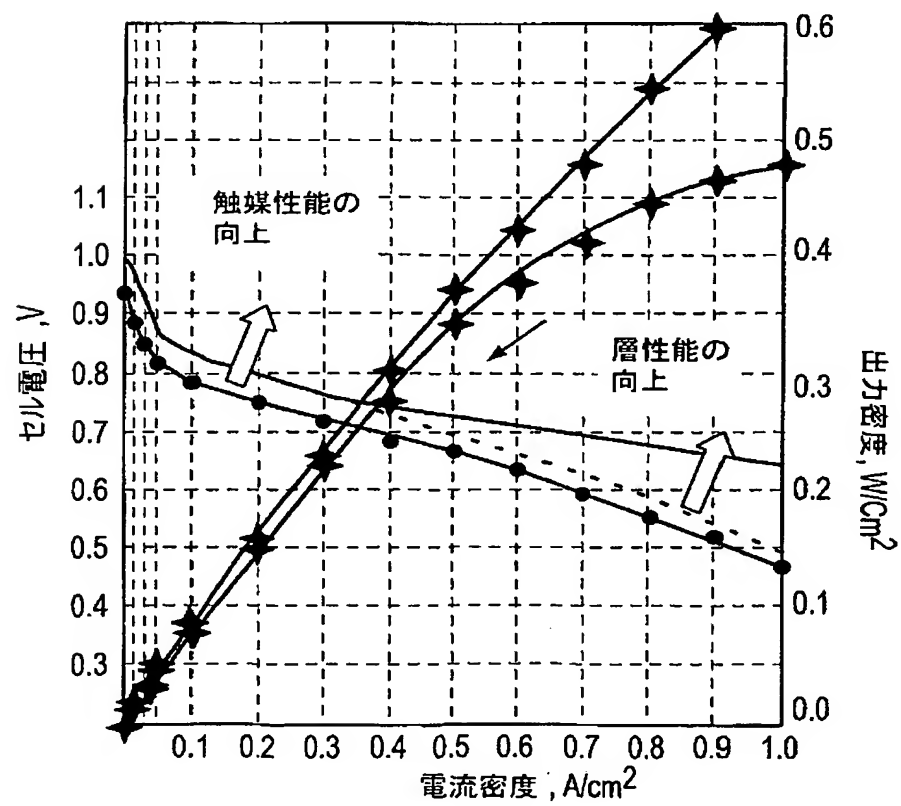


(181)

【図 20】

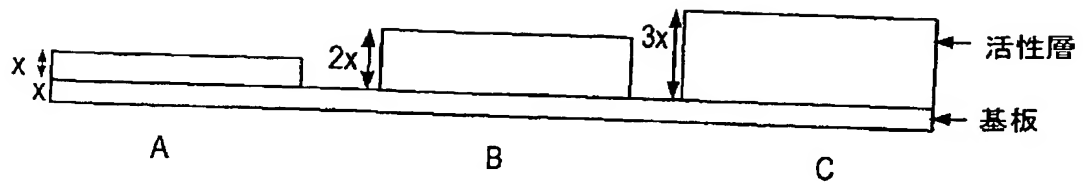


【図 21】

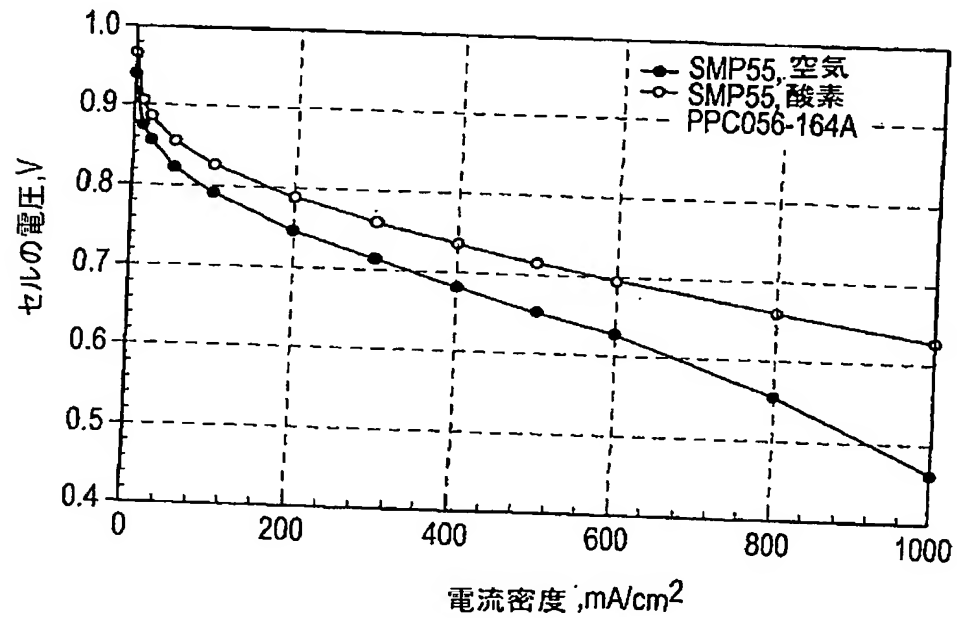


(182)

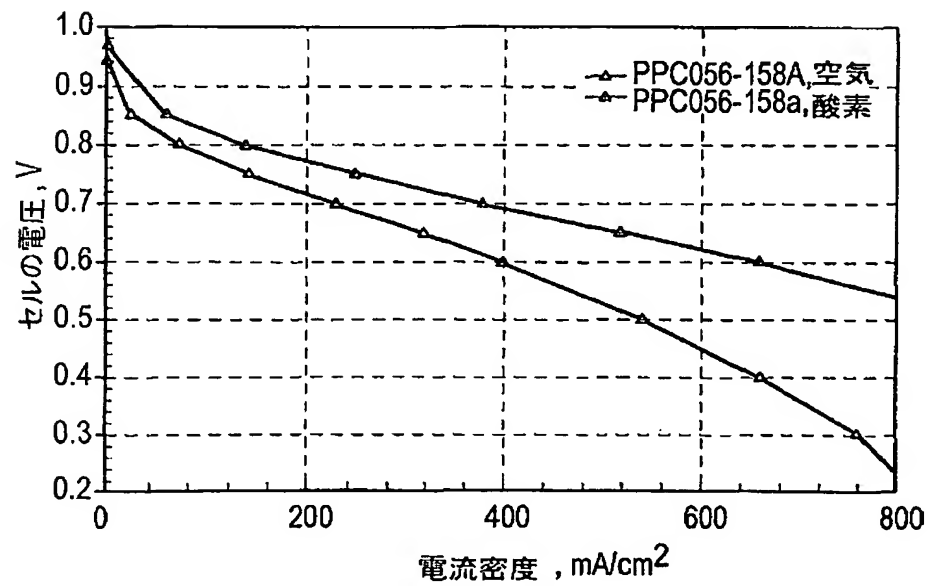
【図 2 2】



【図 2 3】

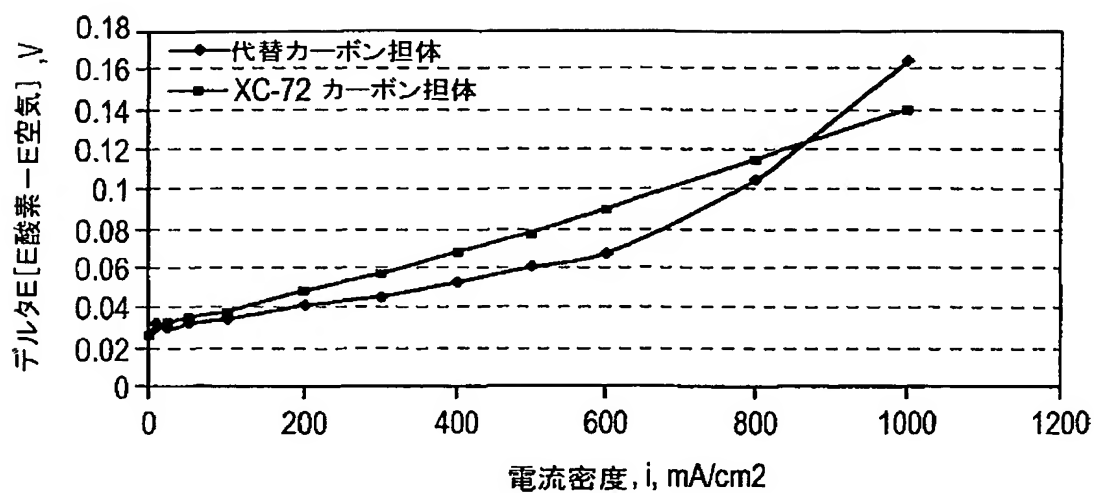


【図 2 4】

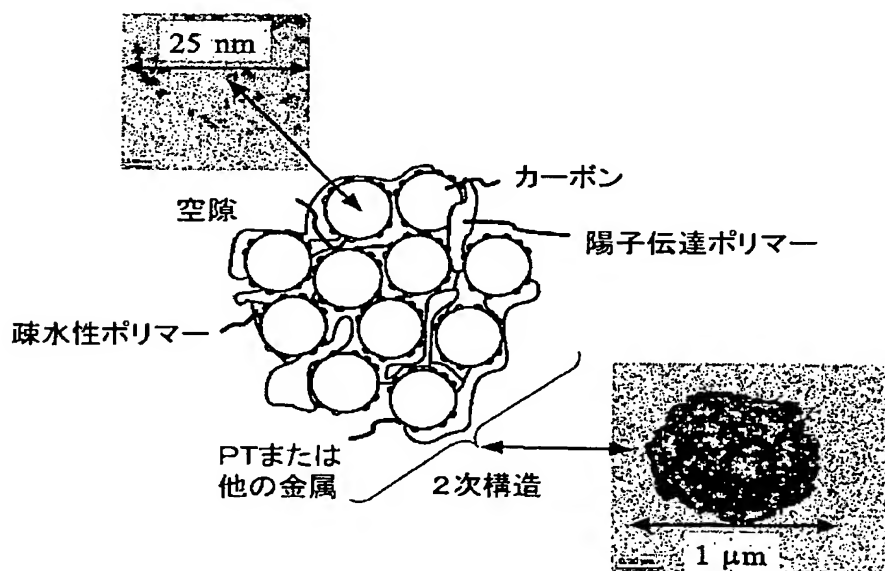


(183)

【図 25】

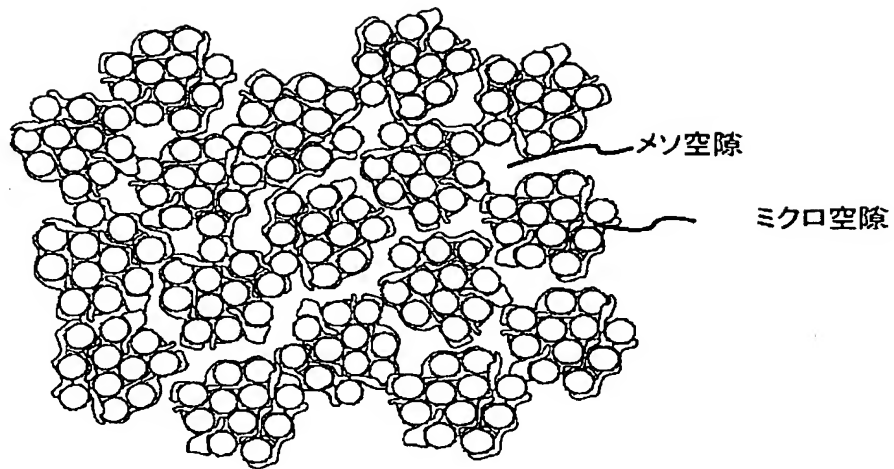


【図 26】

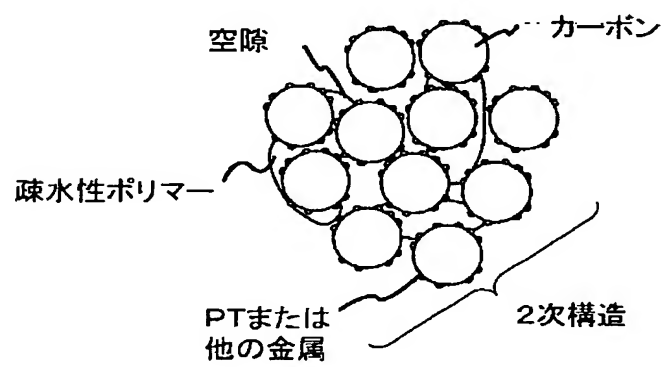


(184)

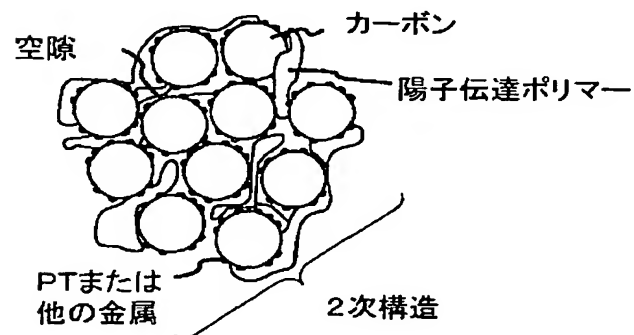
【図 27】



【図 28】

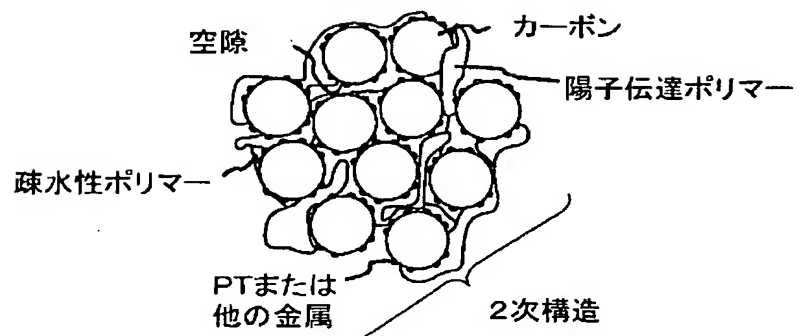


【図 29】



(185)

【図 30】



【図 31】

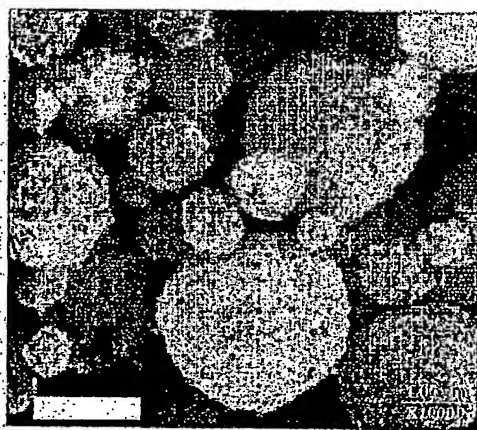
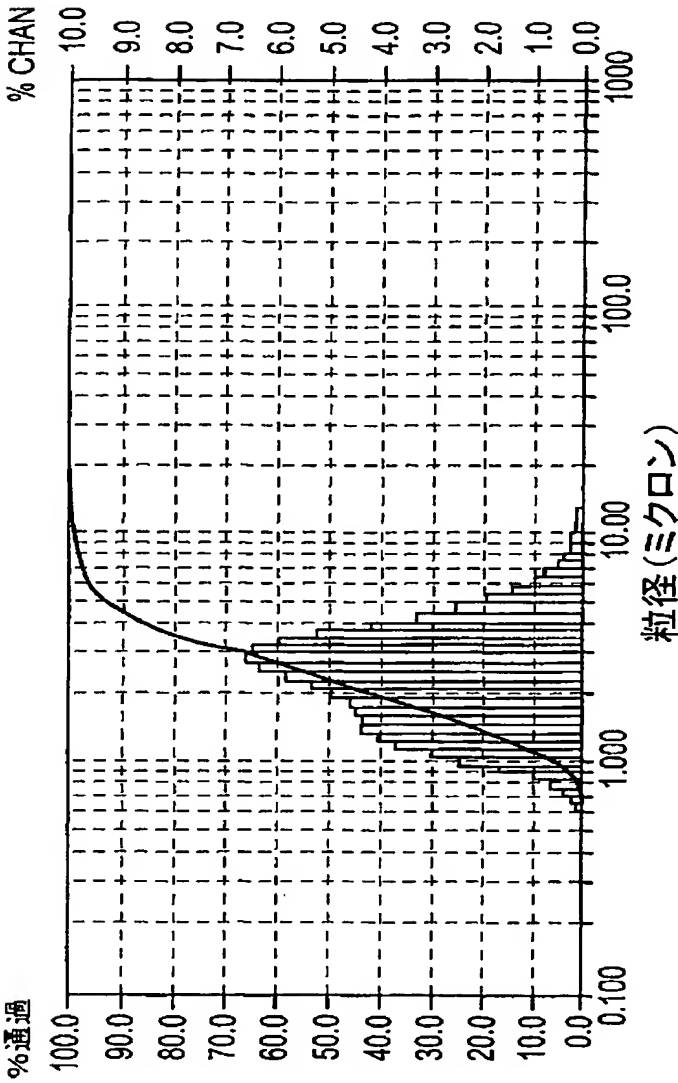


FIG.31

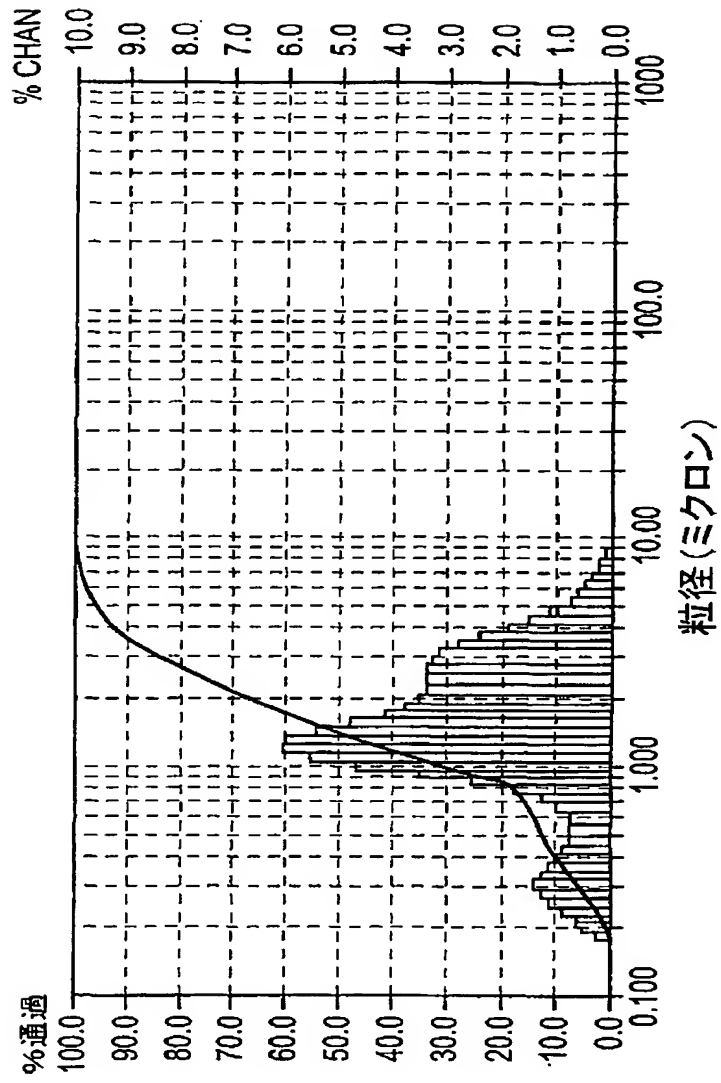
(186)

【図 3 2】



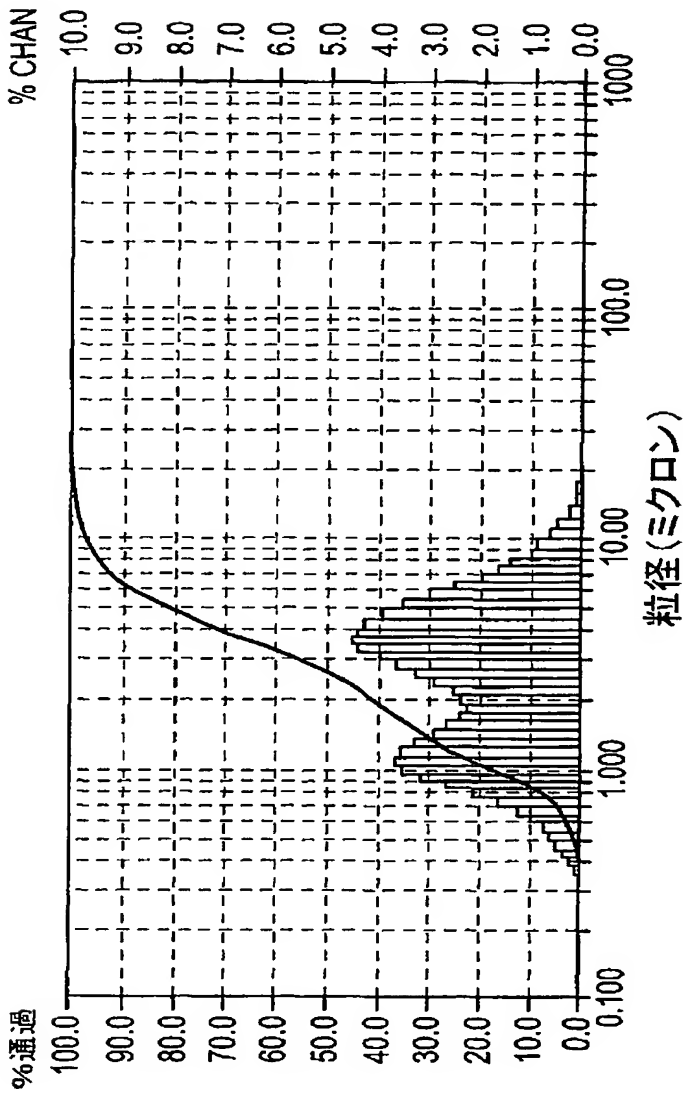
(187)

【図 33】



(188)

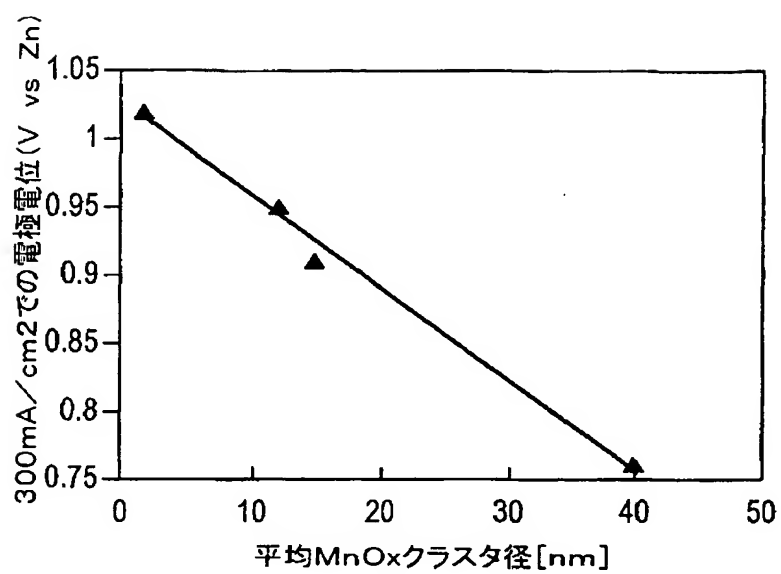
【図 3 4】



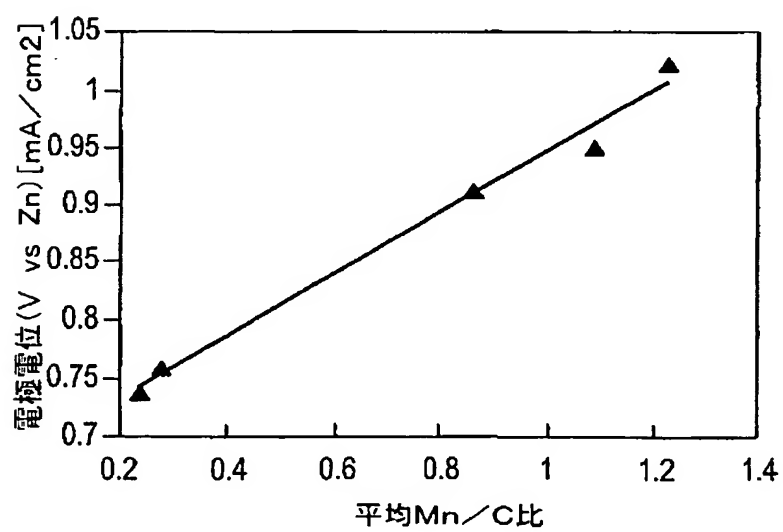


(189)

【図 3 5】

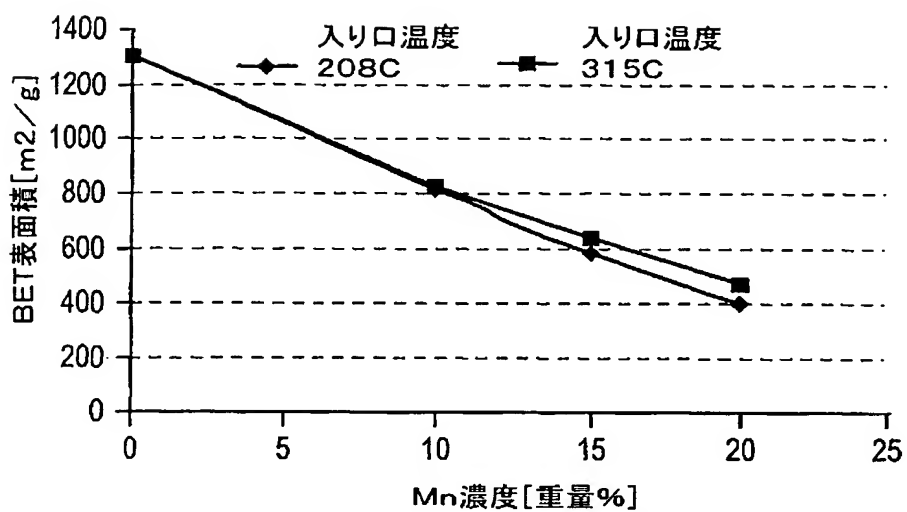


【図 3 6】

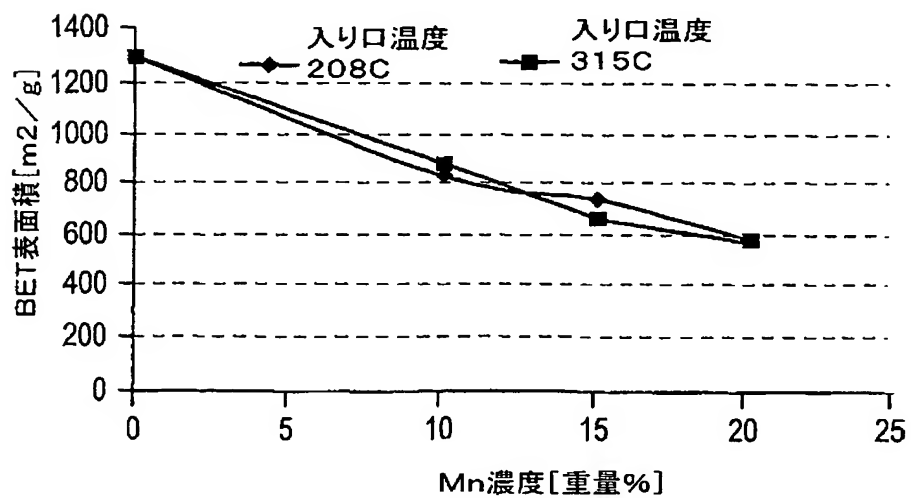


(190)

【図 3 7】

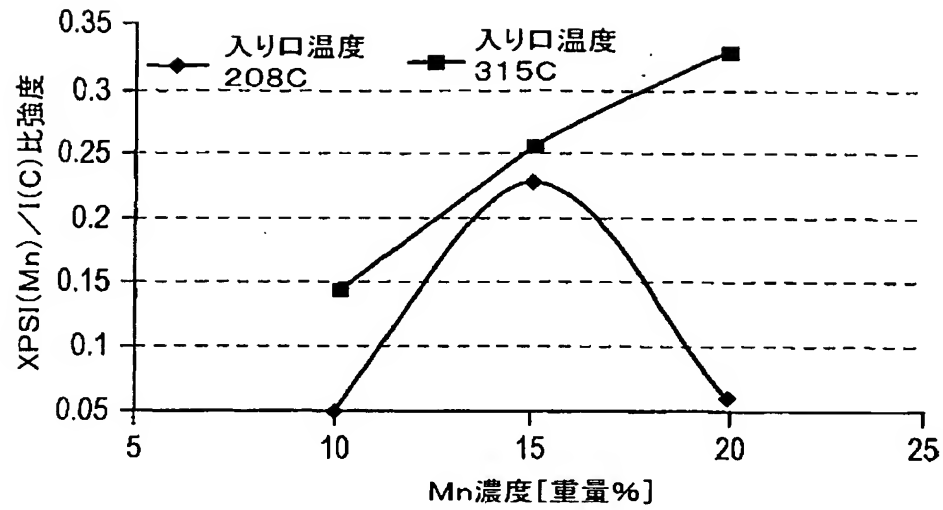


【図 3 8】

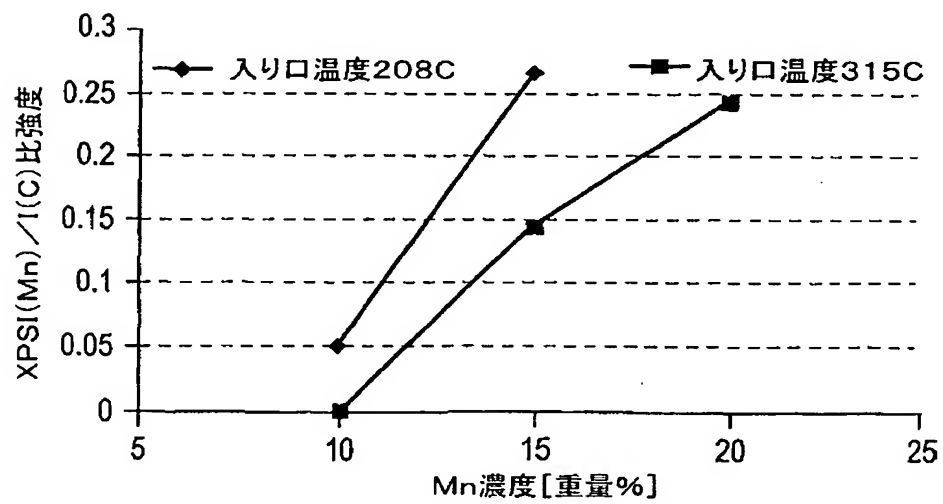


(191)

【図 3 9】

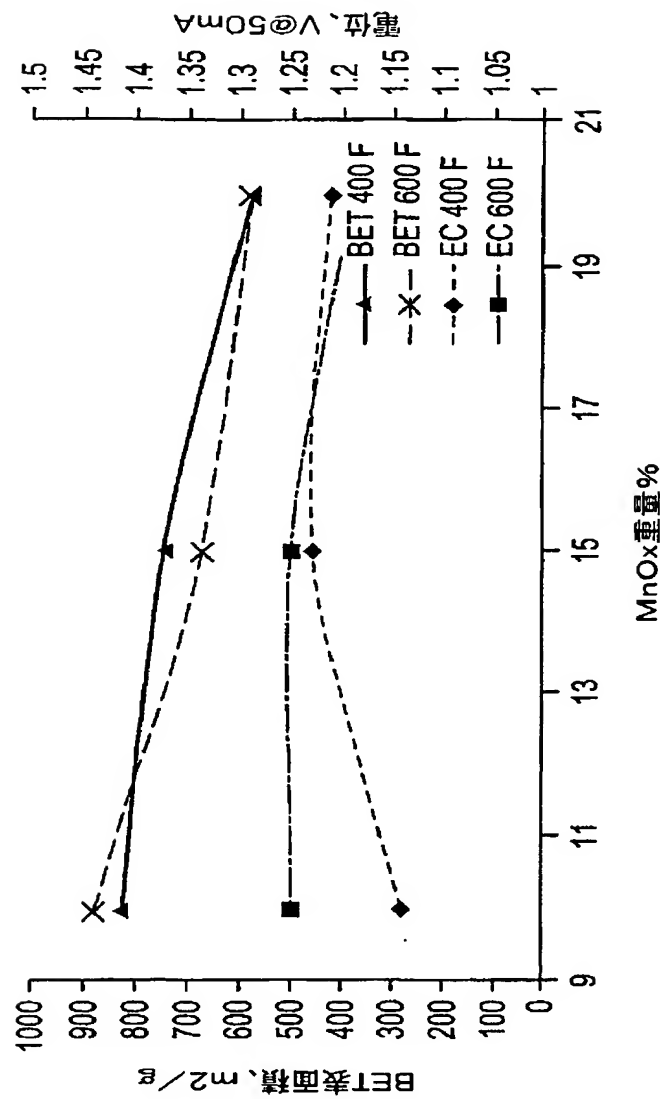


【図 4 0】



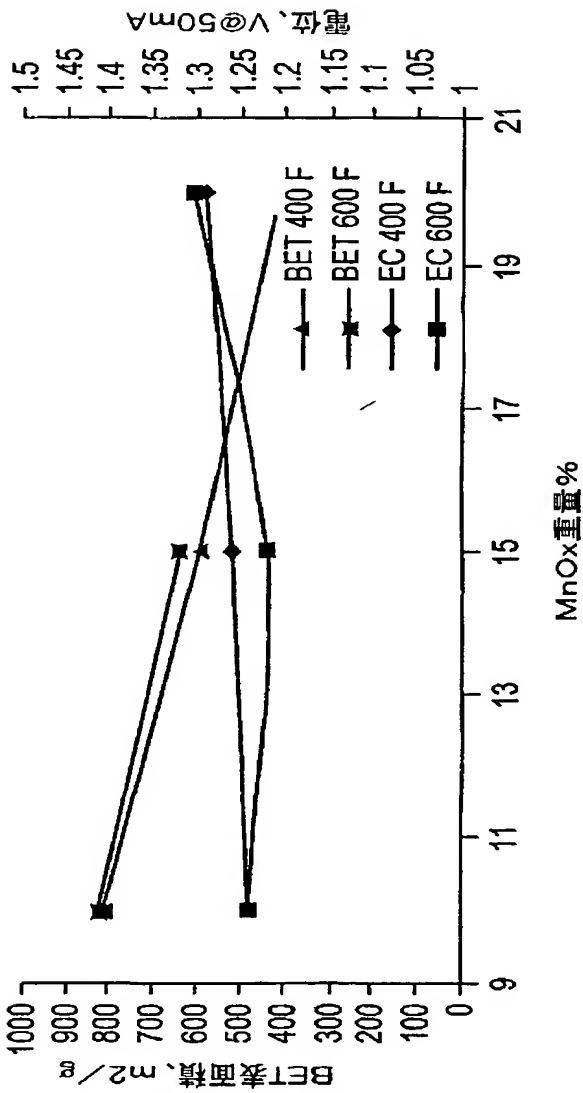
(192)

【図 4 1】



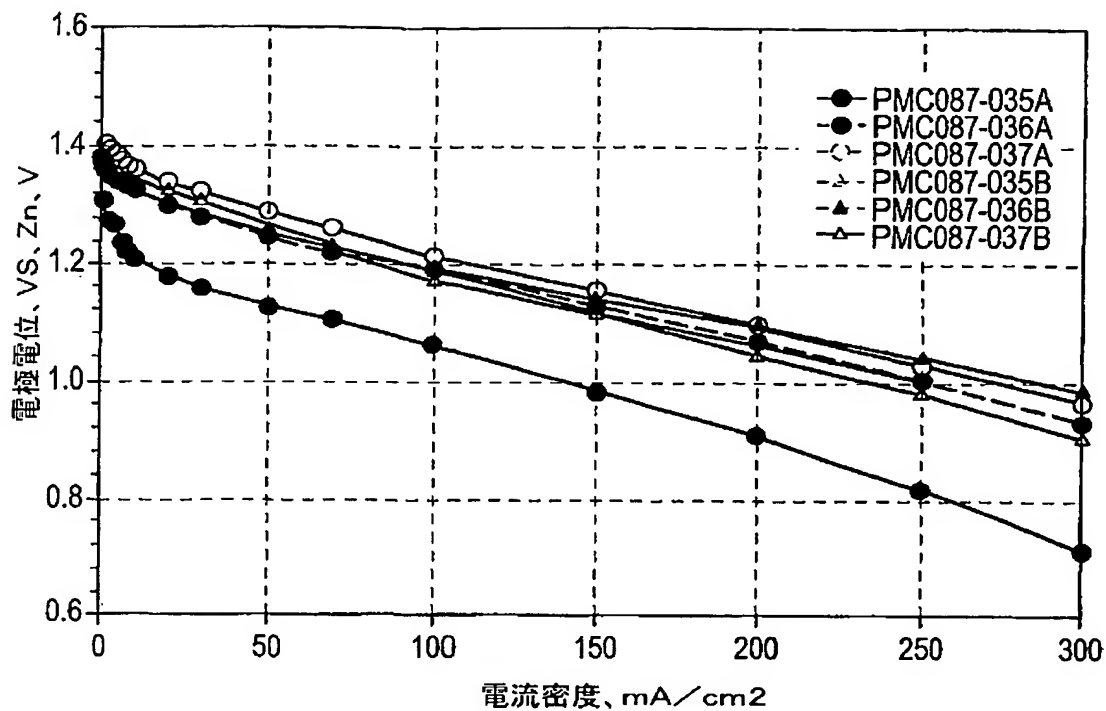
(193)

【図 4 2】

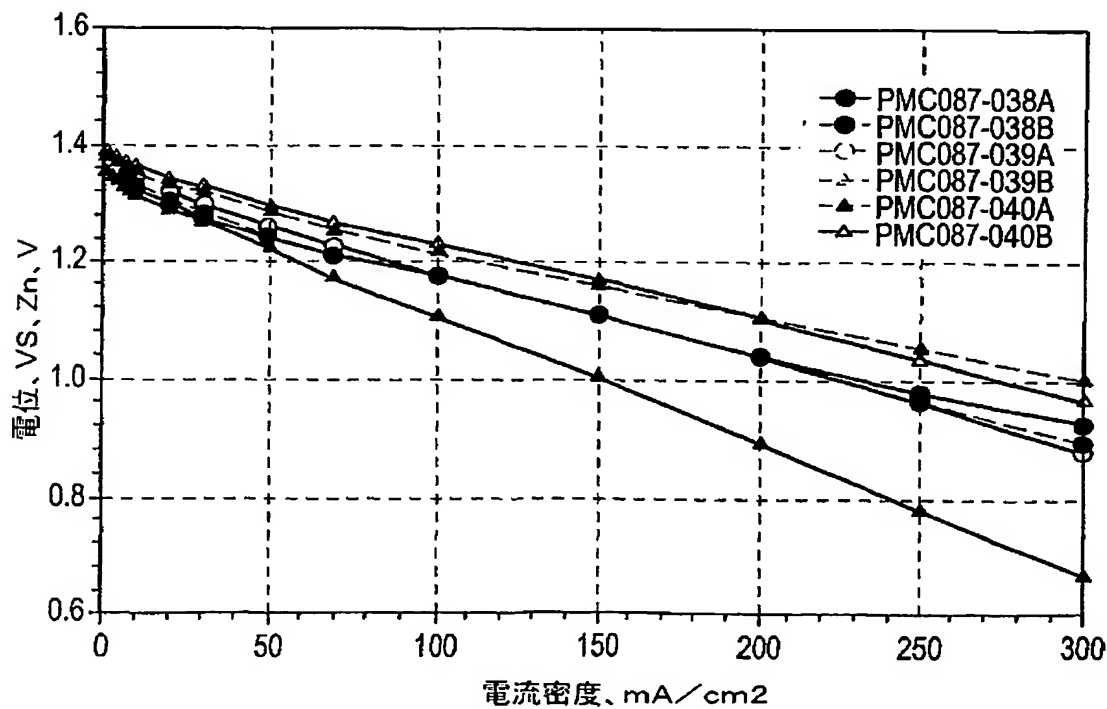


(194)

【図 4 3】

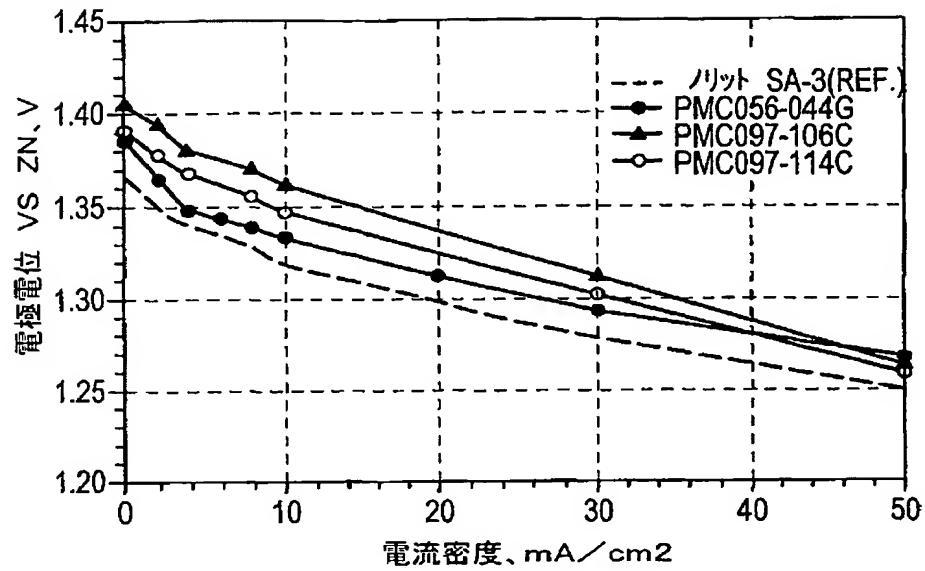


【図 4 4】



(195)

【図 4 5】



【図 4 6】

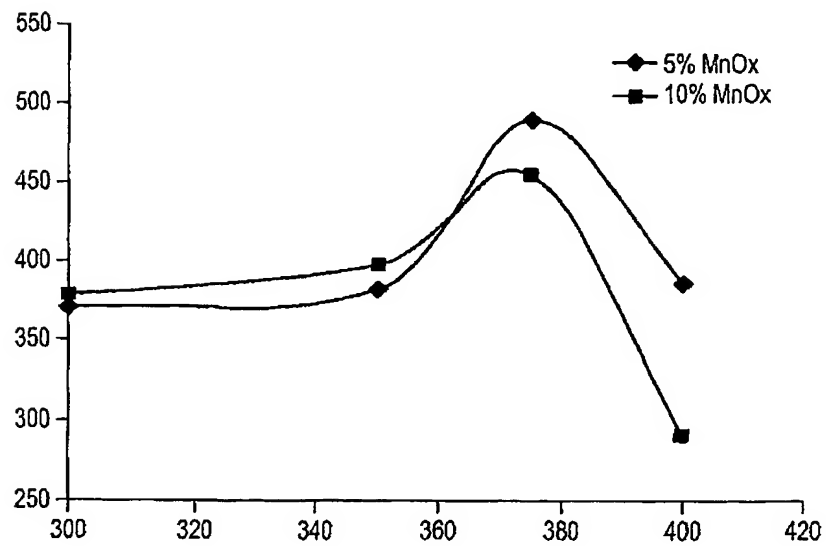
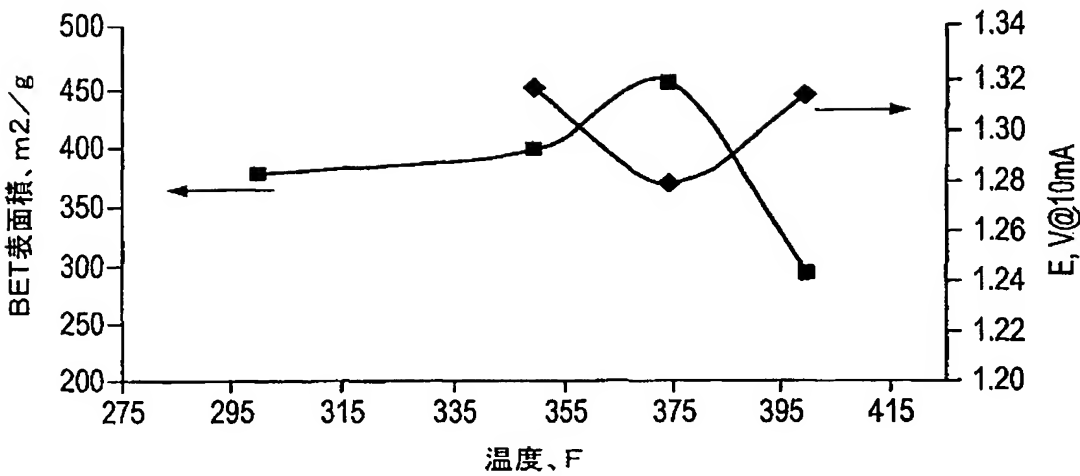


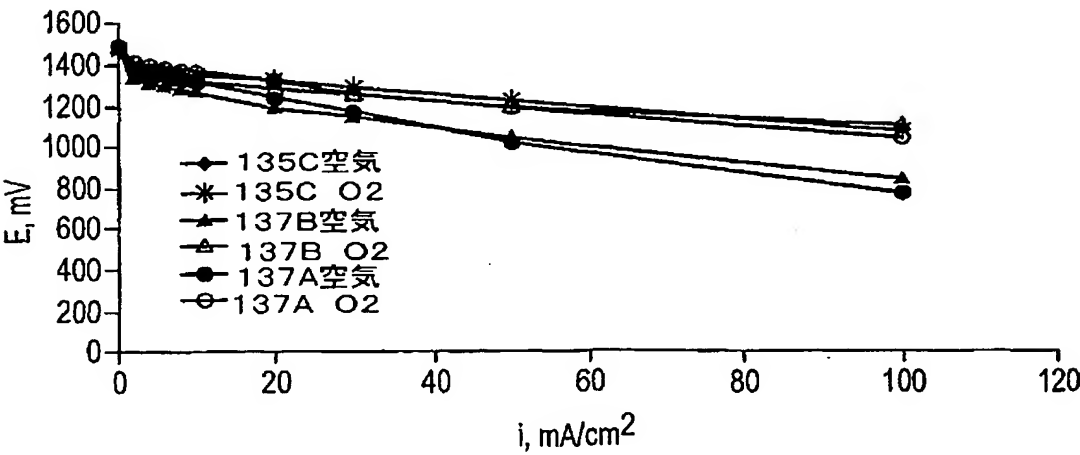
FIG.46

(196)

【図 4 7】



【図 4 8】





(197)

【図 49】

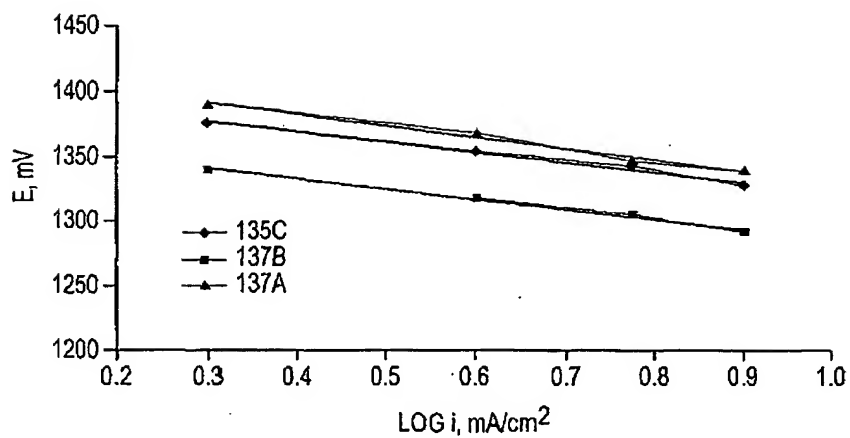


FIG.49

【図 50】

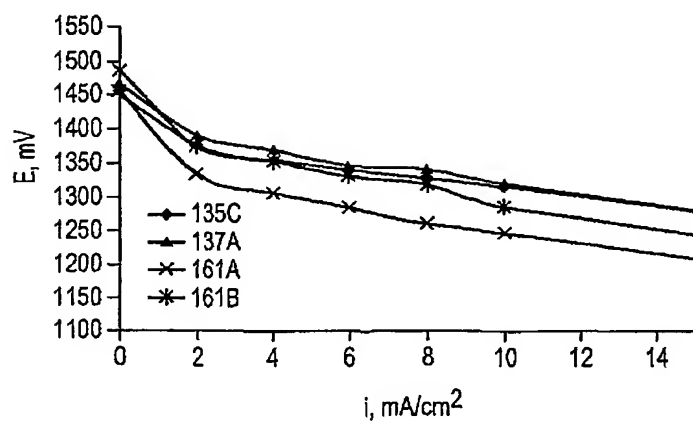


FIG.50

(198)

【図 5 1】

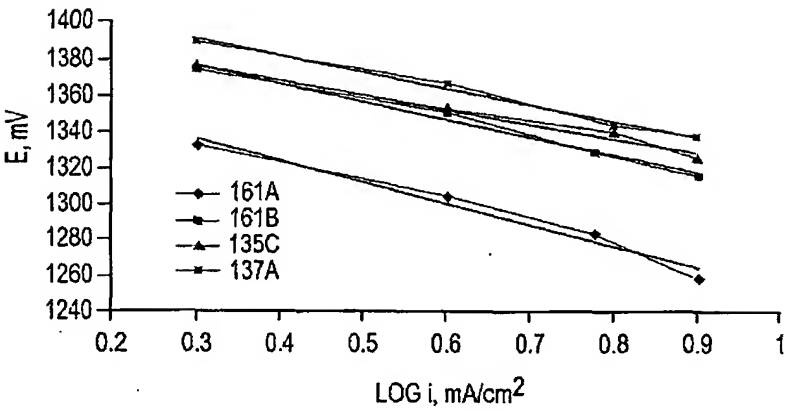


FIG.51

【図 5 2】

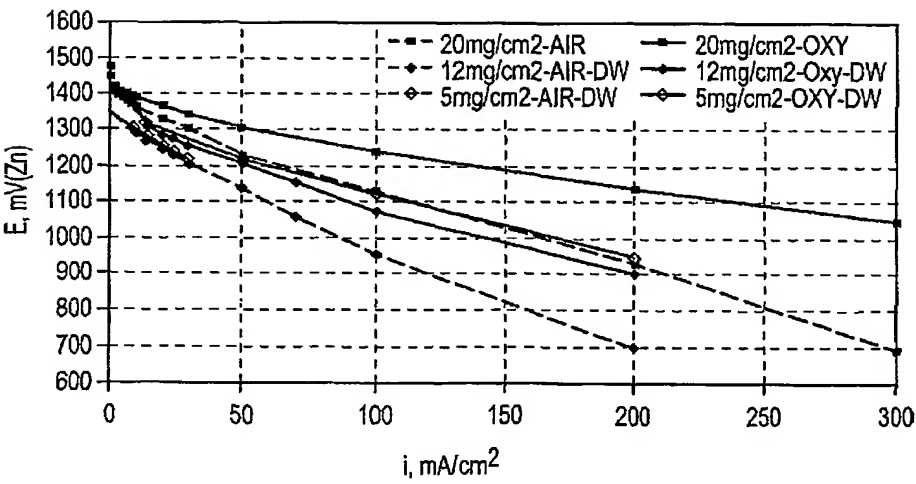
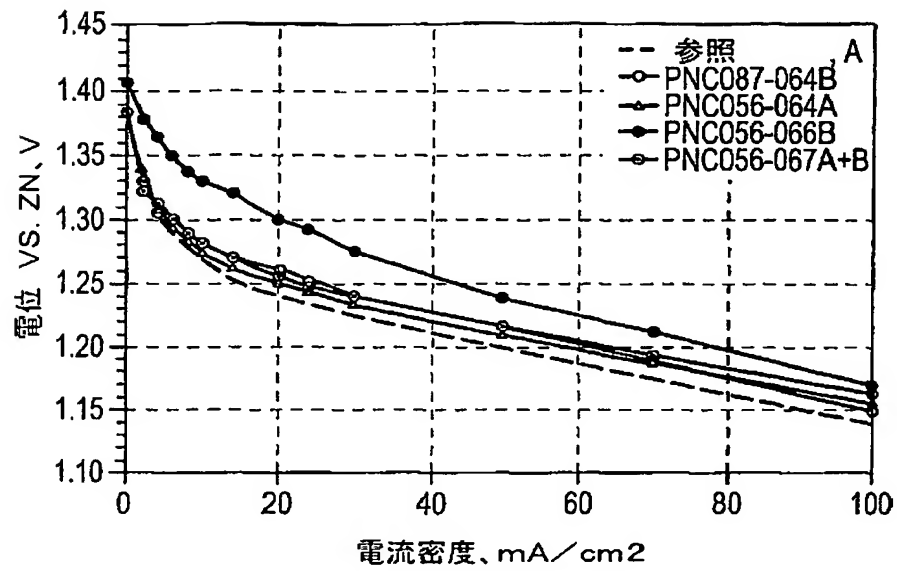


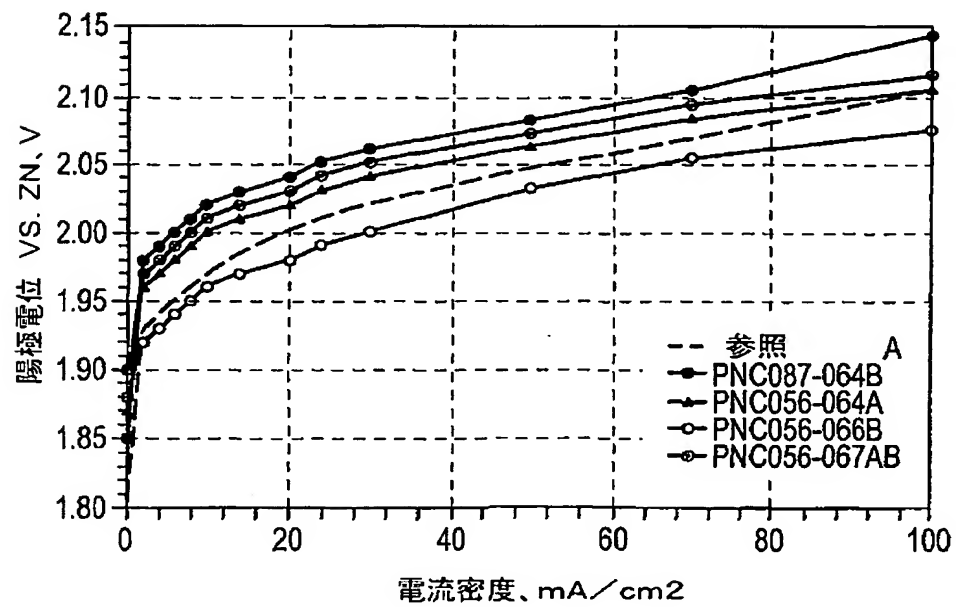
FIG.52

(199)

【図 5 3】

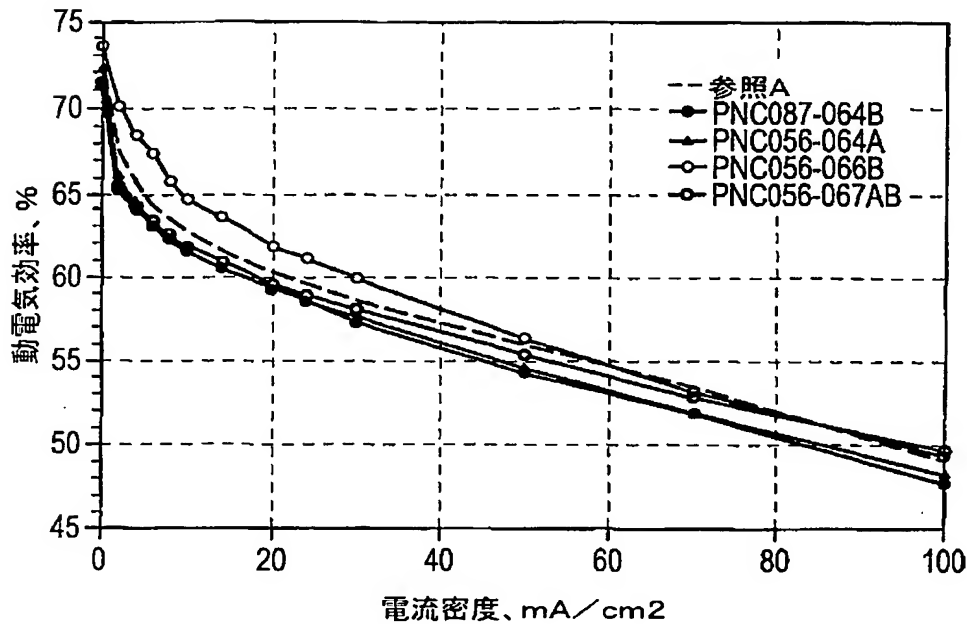


【図 5 4】



(200)

【図 5 5】



【図 5 6】

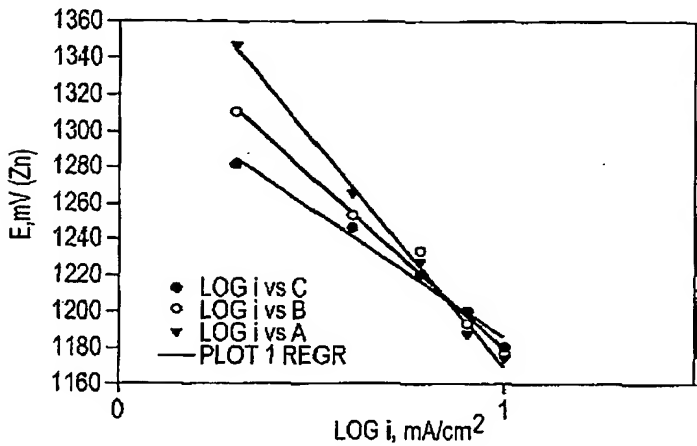


FIG.56

(201)

【図 57】

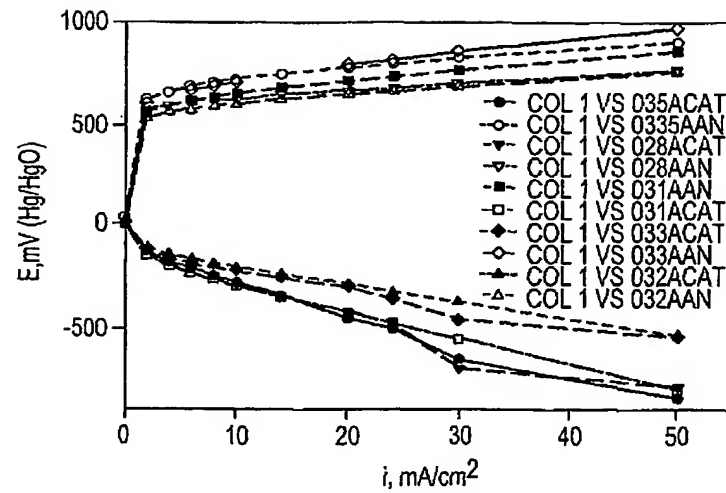


FIG.57

【図 58】

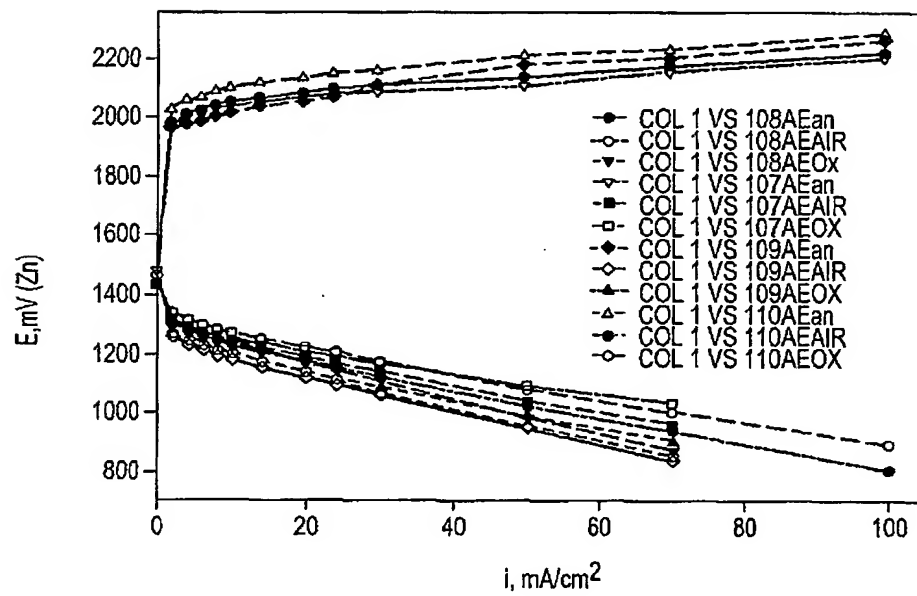


FIG.58

(202)

【図 59】

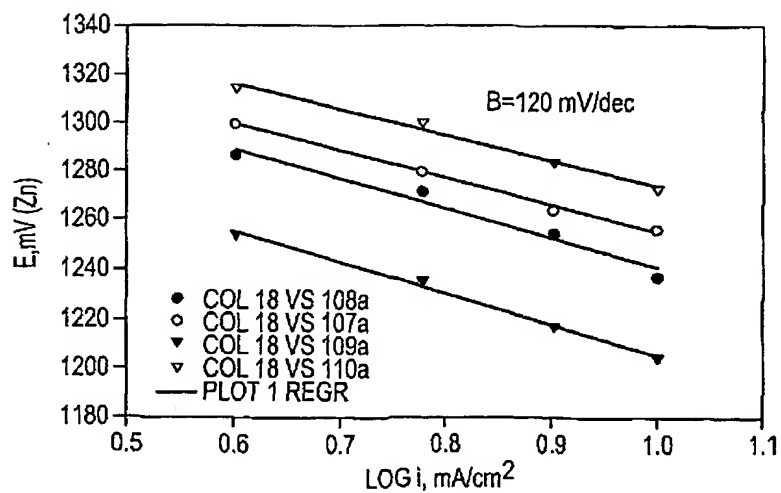
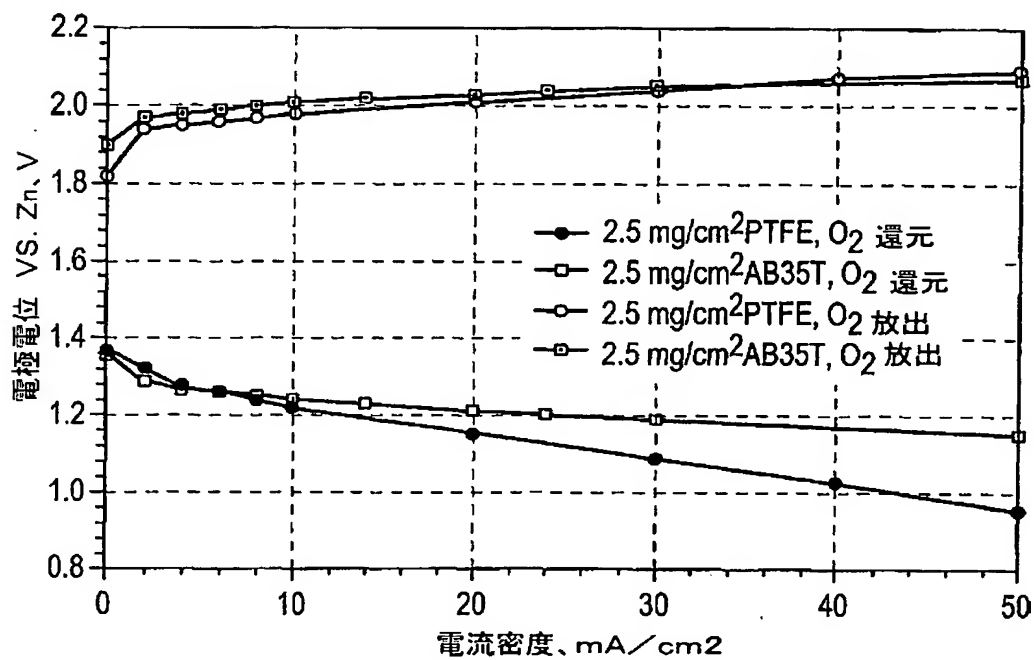


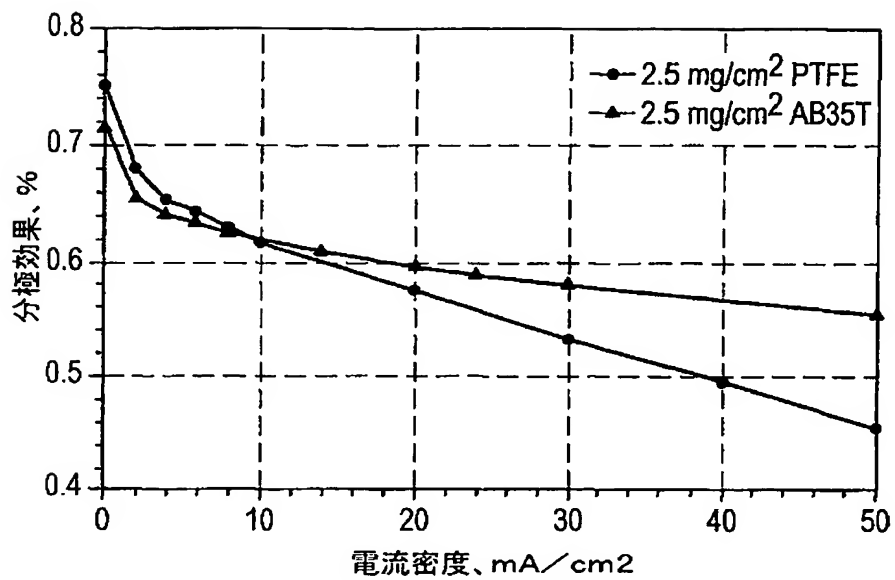
FIG.59

【図 60】

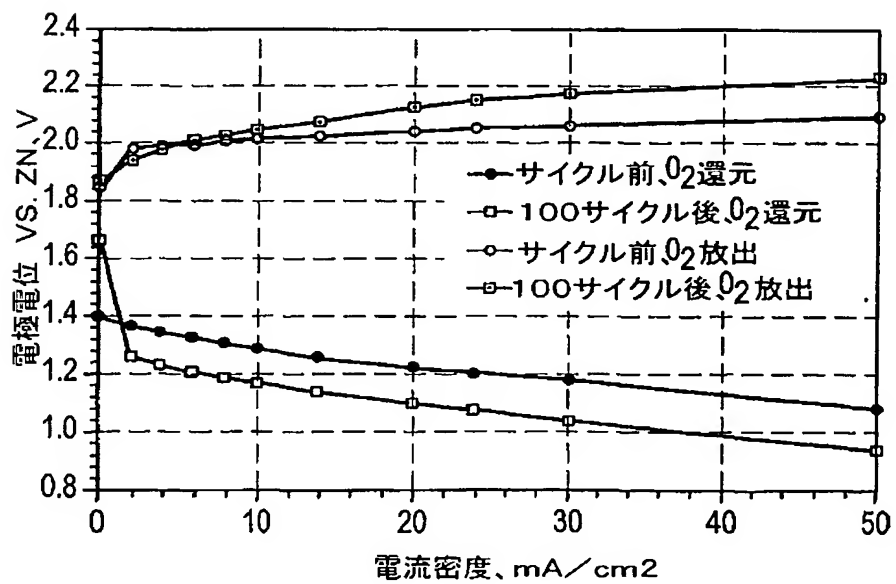


(203)

【図 6 1】

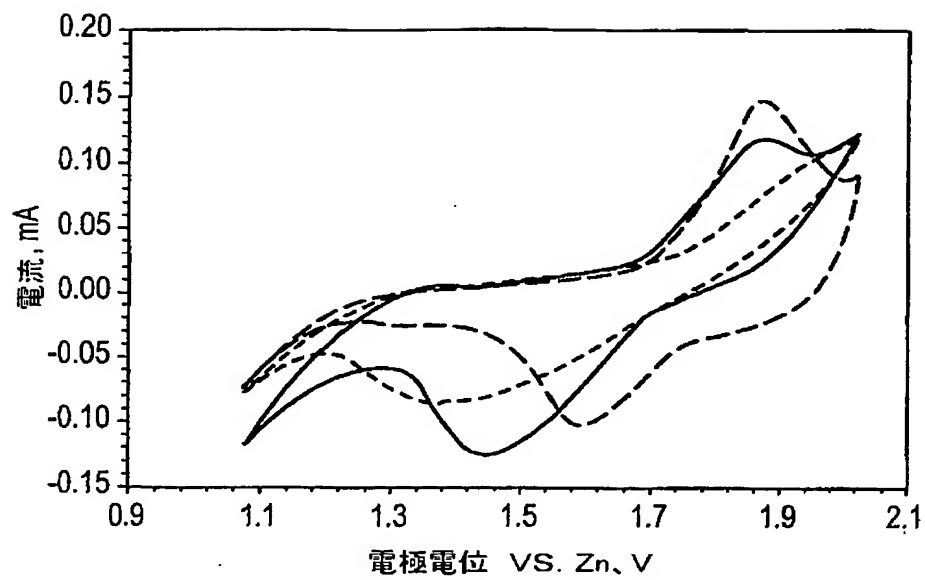


【図 6 2】

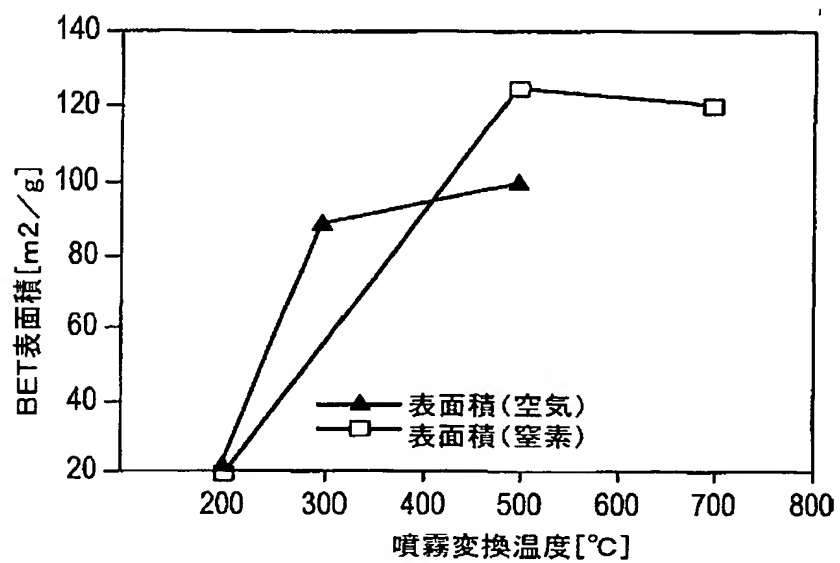


(204)

【図 6 3】



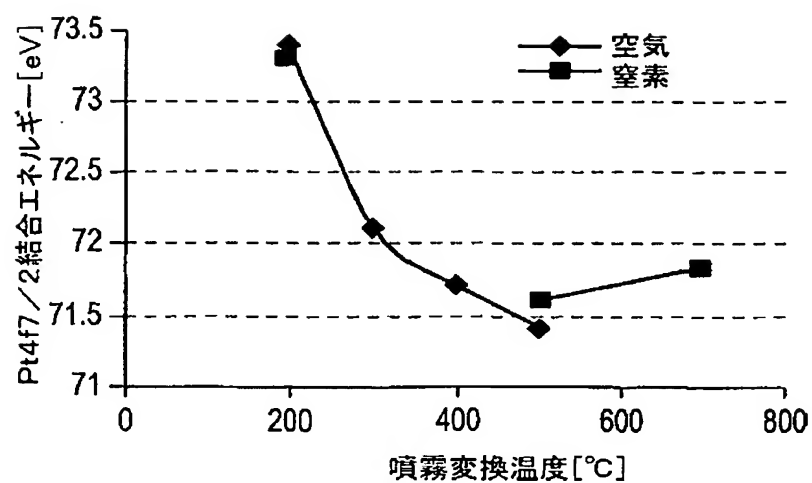
【図 6 4】



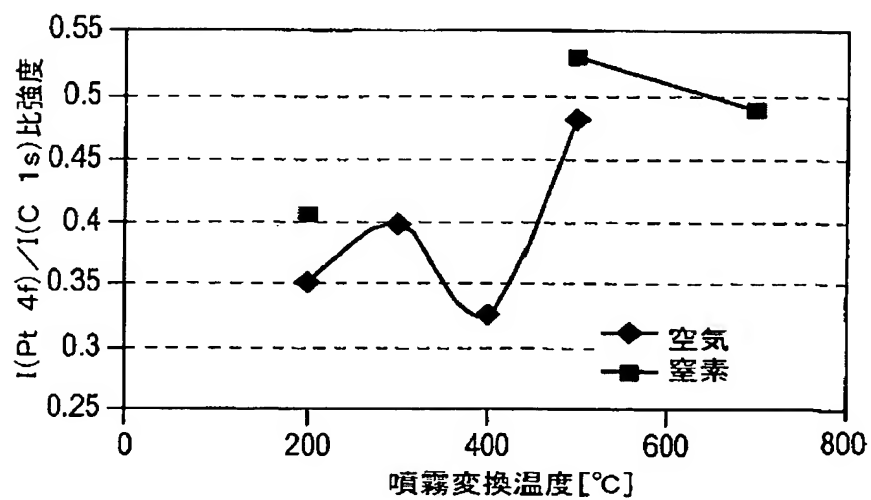


(205)

【図 6 5】

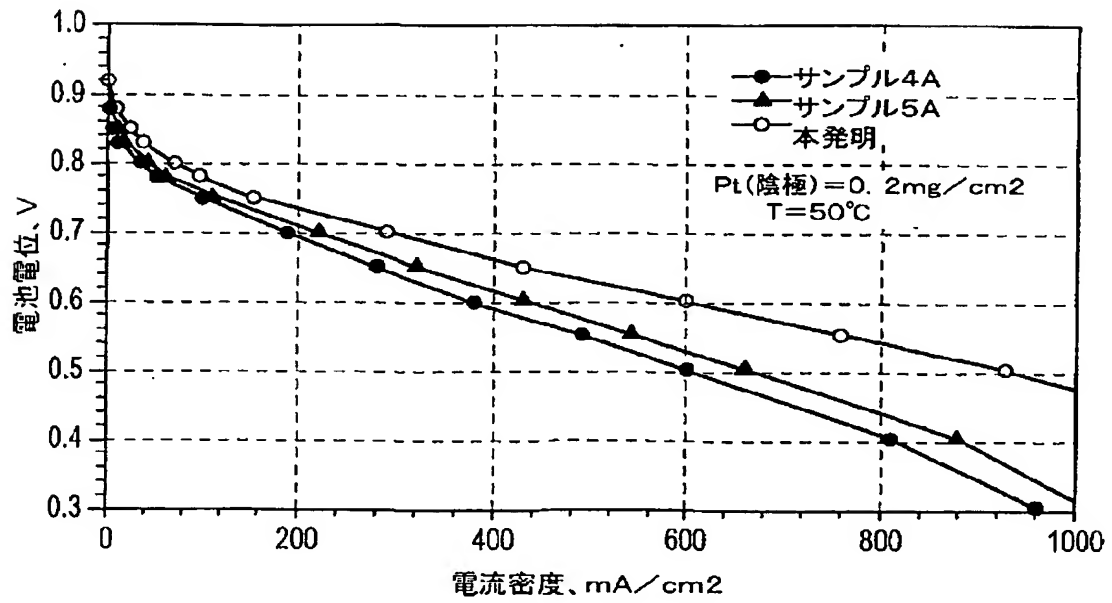


【図 6 6】

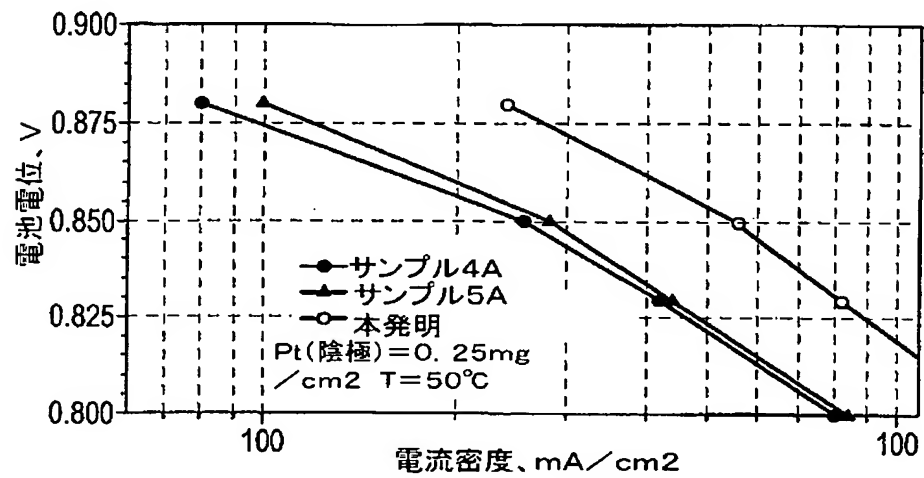


(206)

【図 6 7】

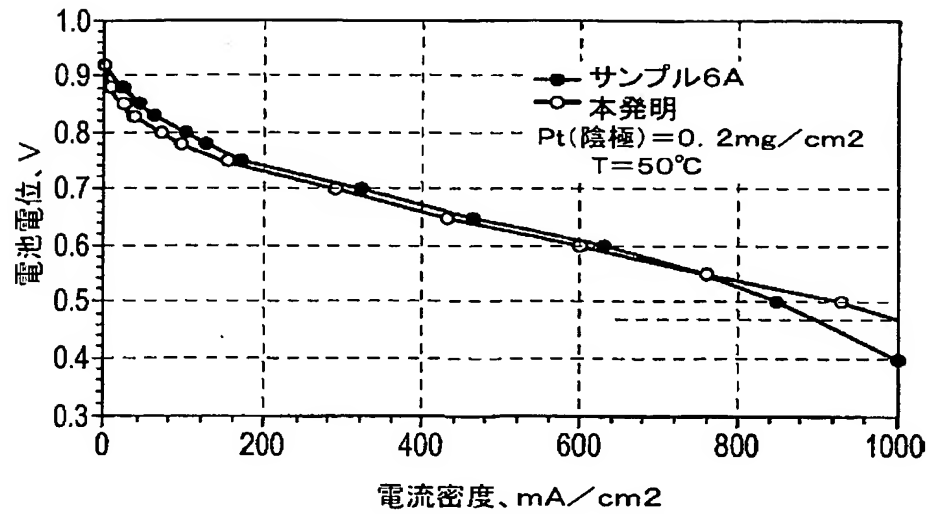


【図 6 8】

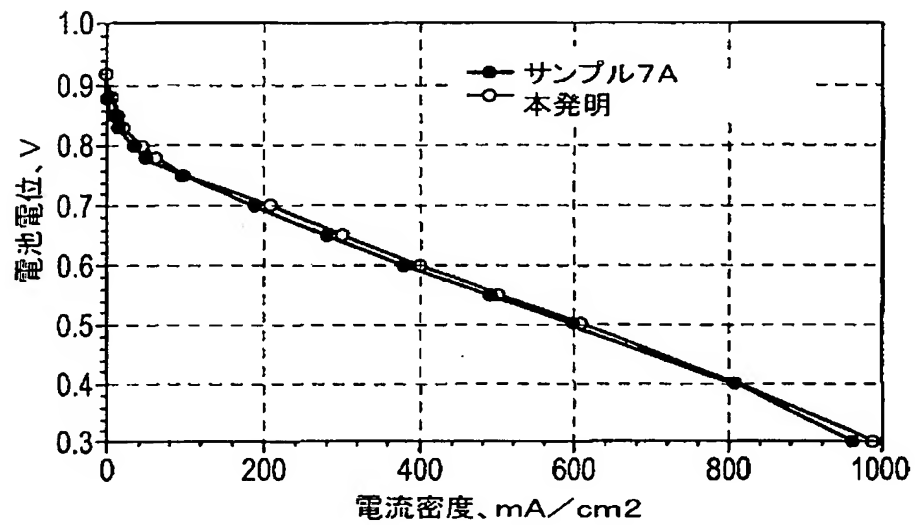


(207)

【図 69】

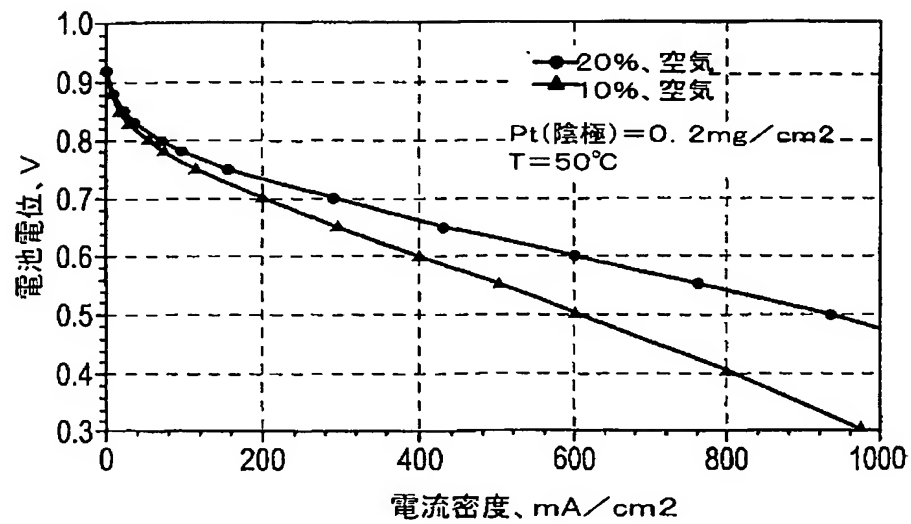


【図 70】

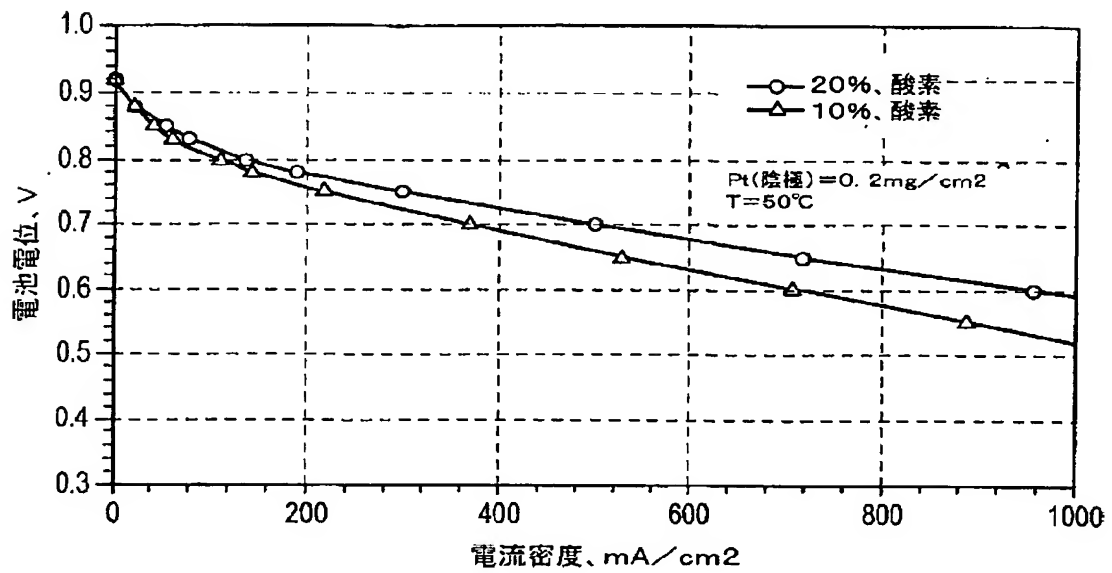


(208)

【図 7 1】

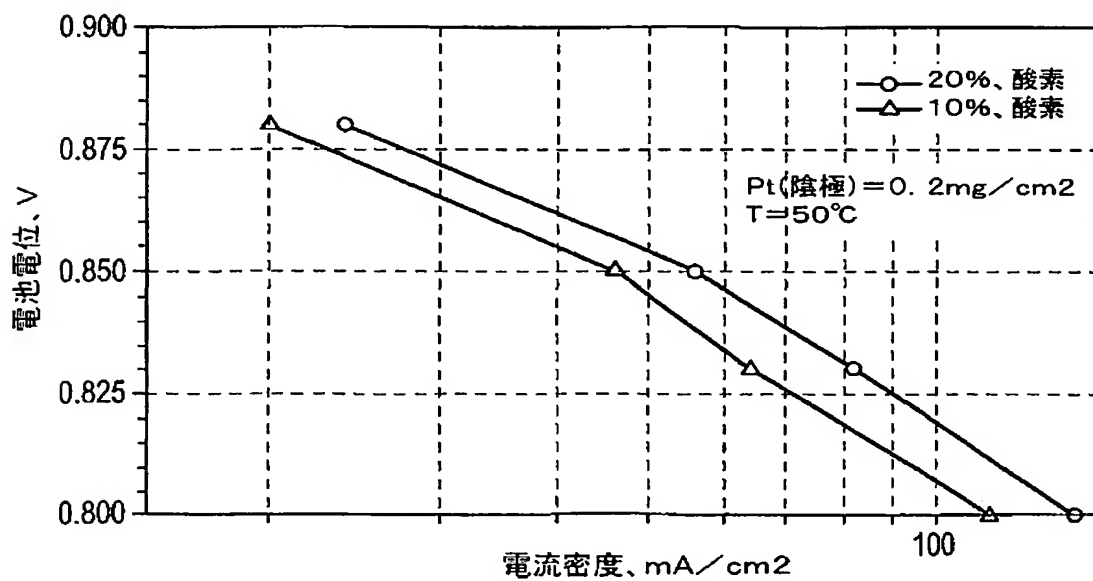


【図 7 2】

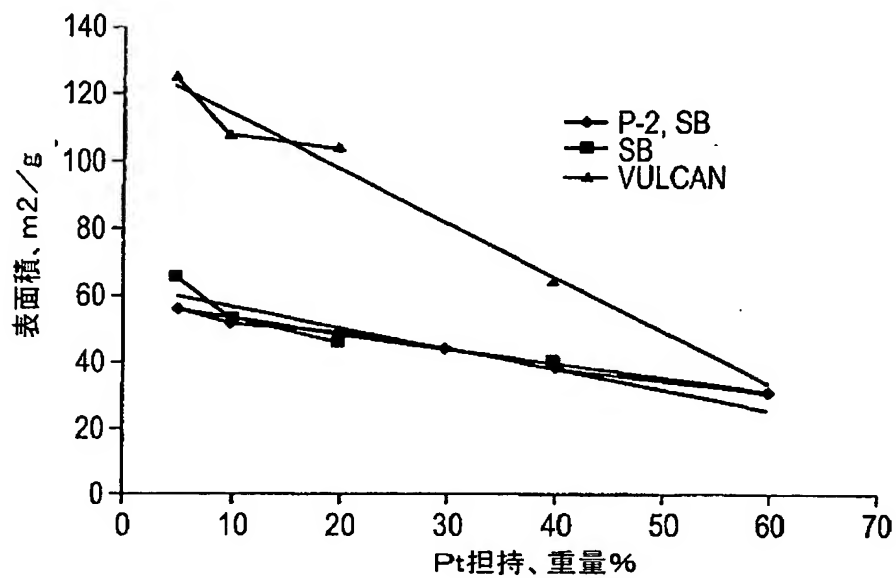


(209)

【図 7 3】

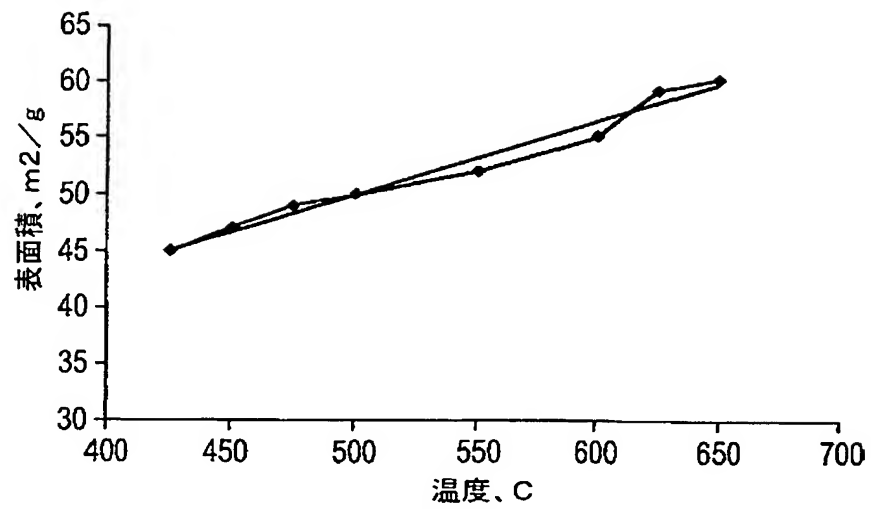


【図 7 4】

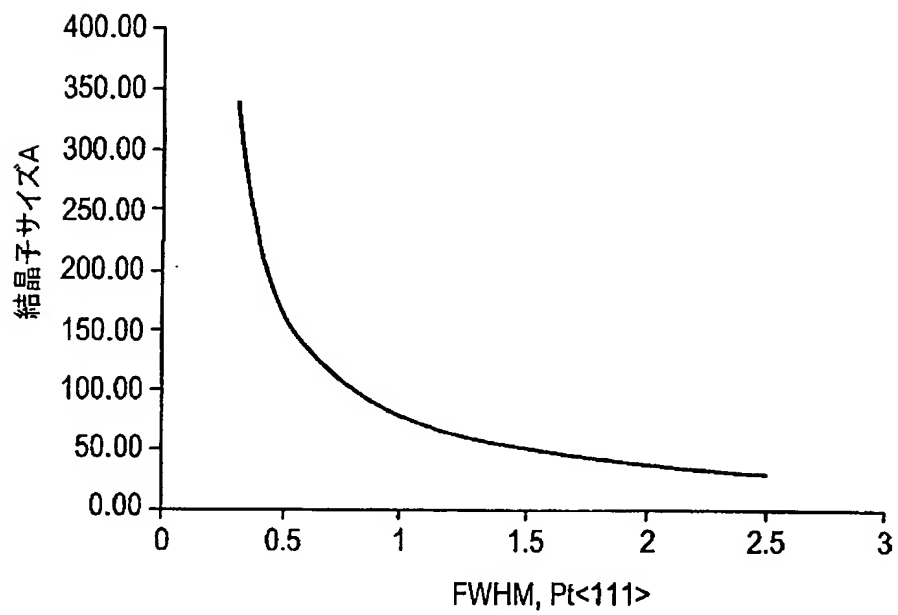


(210)

【図 7 5】

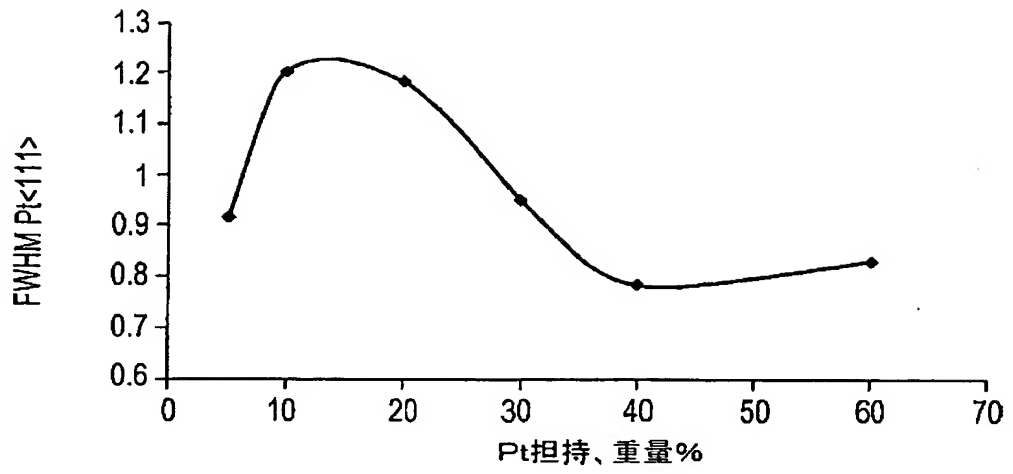


【図 7 6】

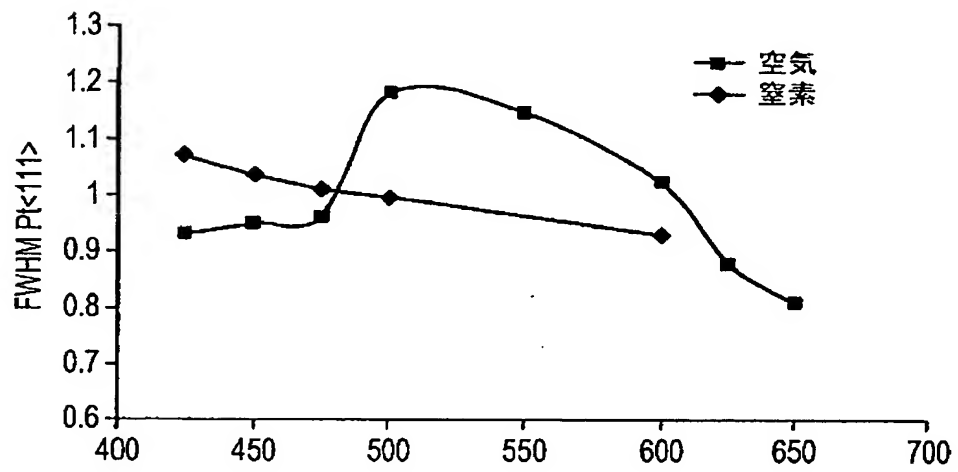


(211)

【図 7 7】

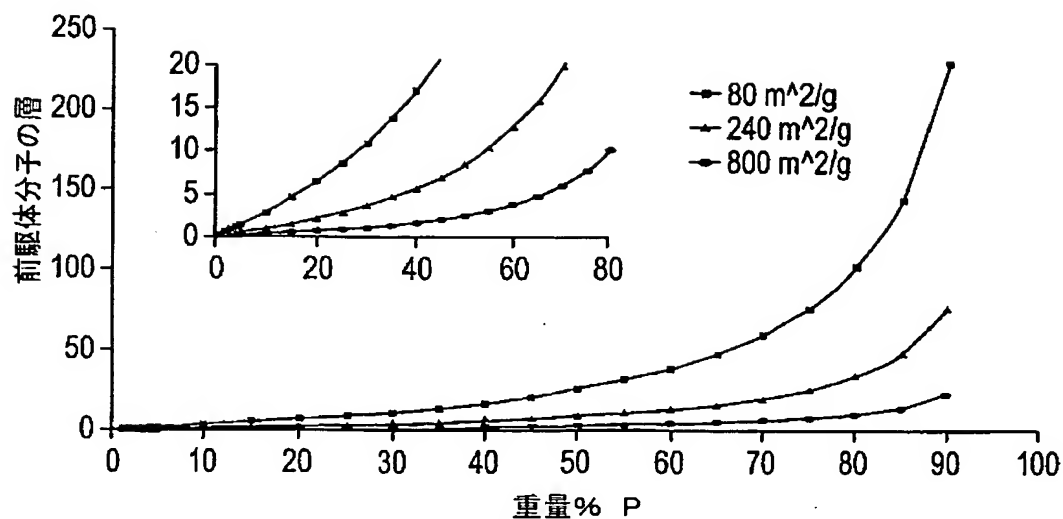


【図 7 8】

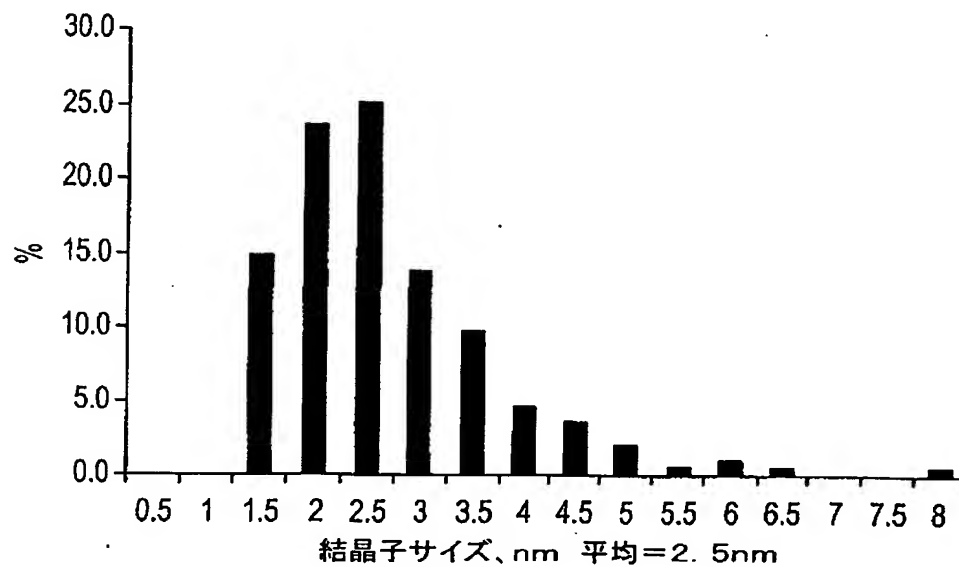


(212)

【図 79】



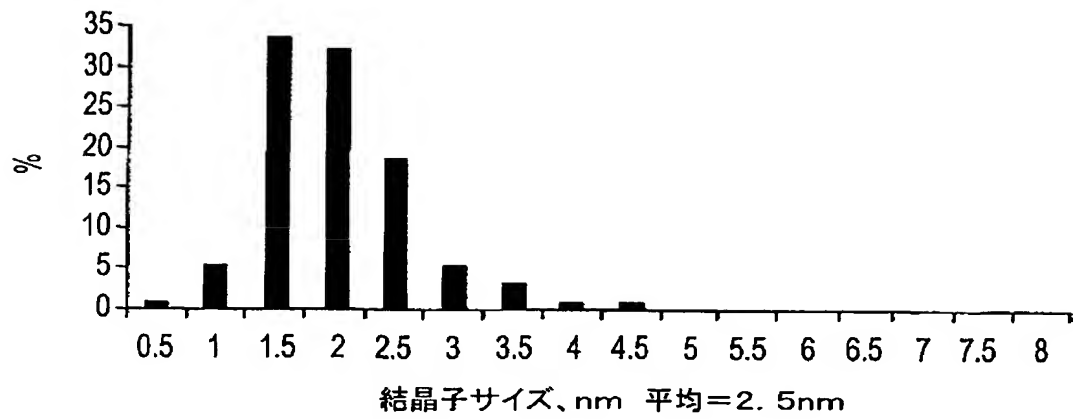
【図 80】



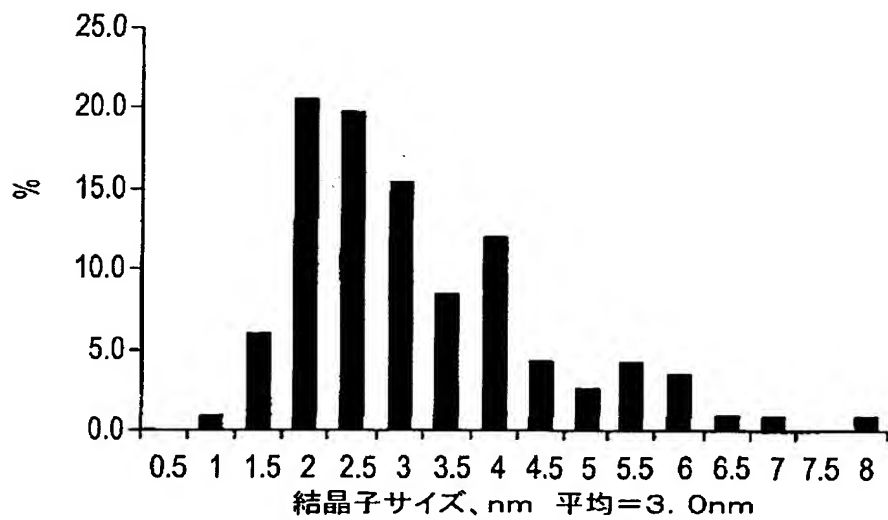


(213)

【図 8 1】

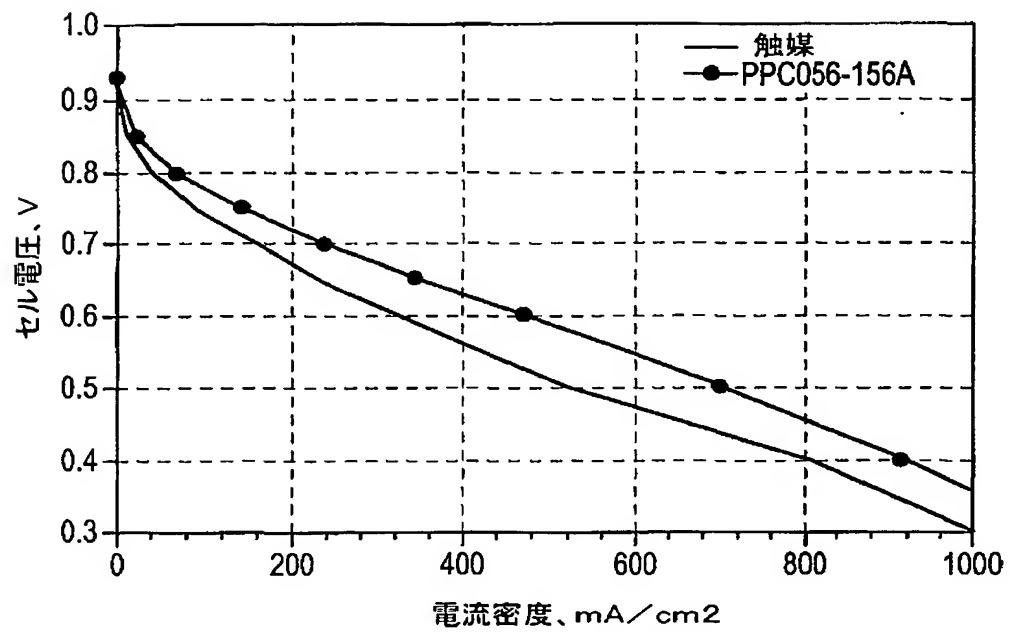


【図 8 2】

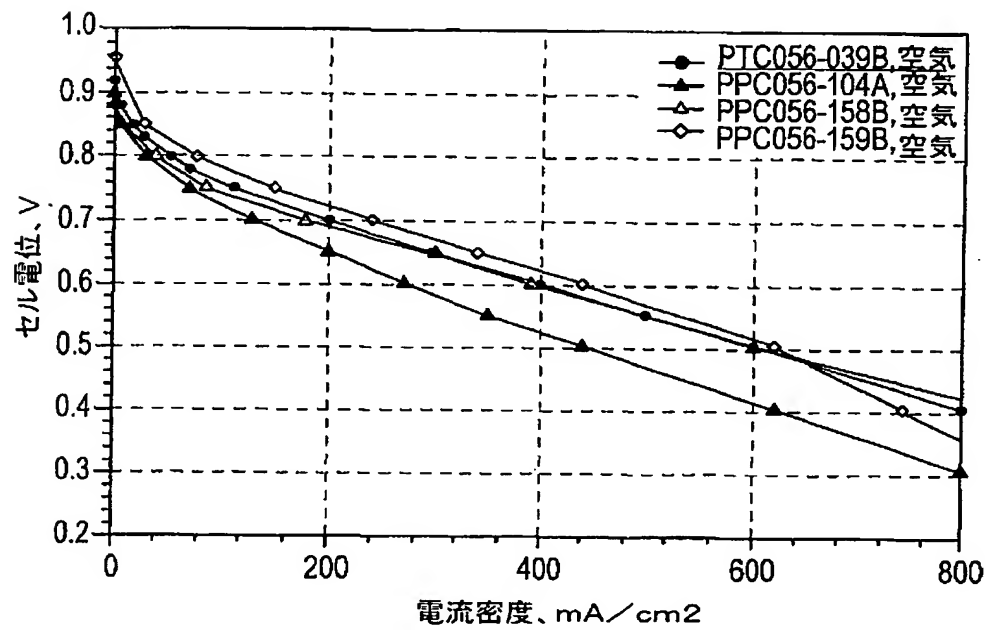


(214)

【図 8 3】

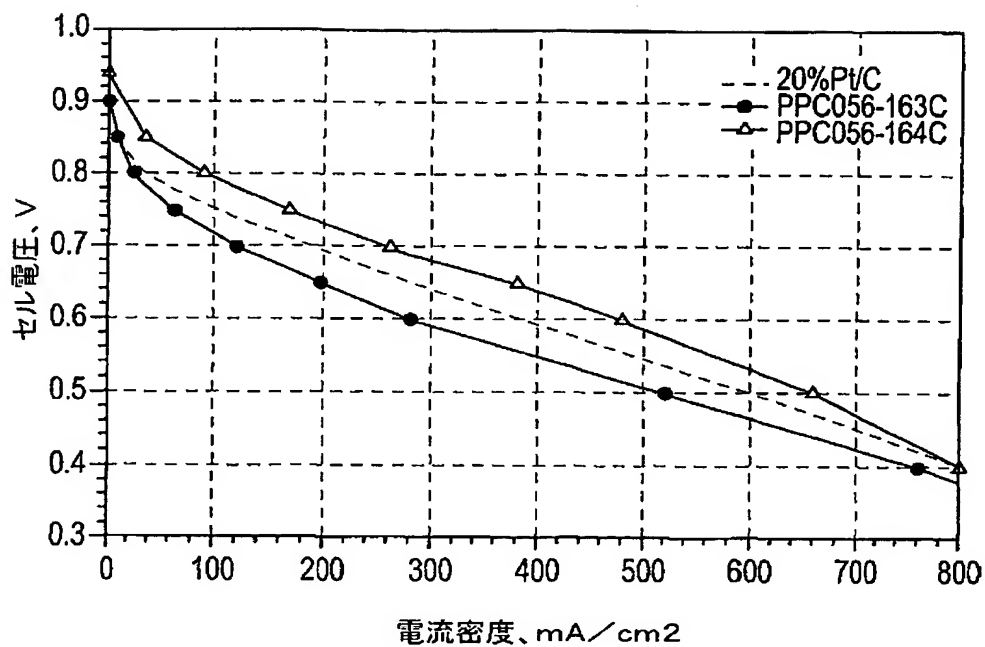


【図 8 4】

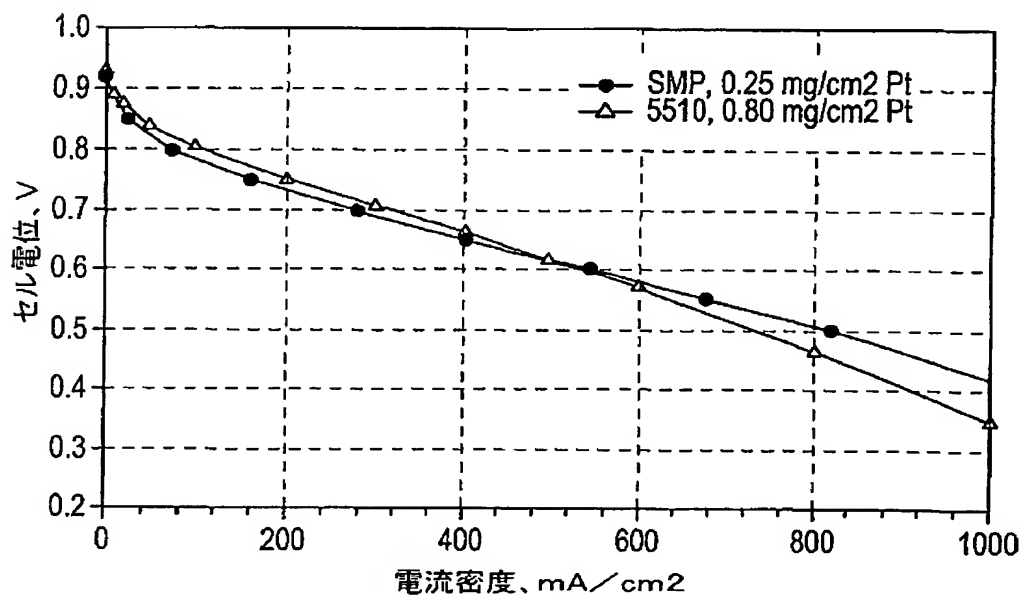


(215)

【図 8 5】

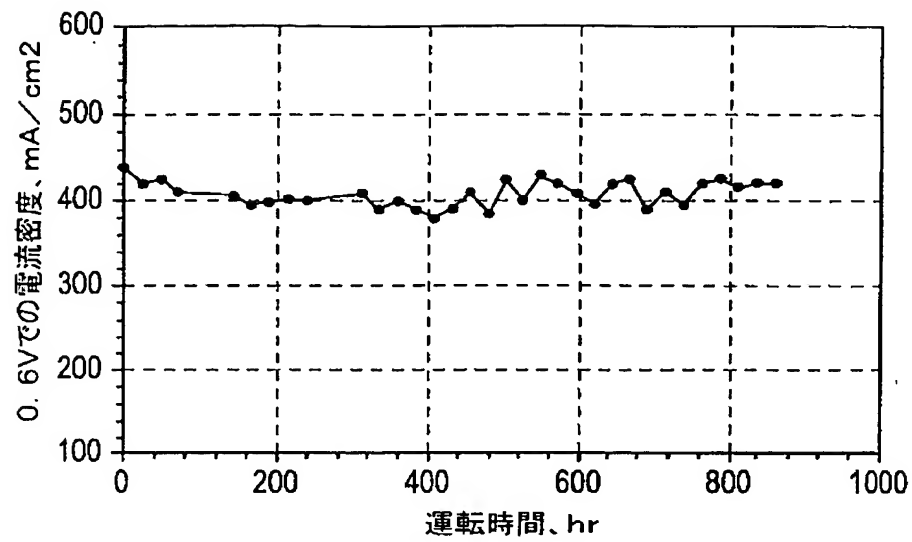


【図 8 6】

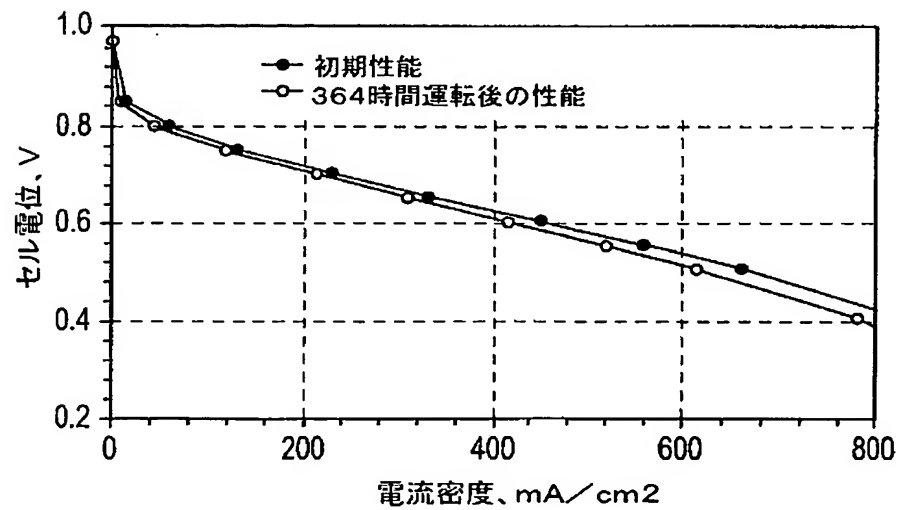


(216)

【図 87】

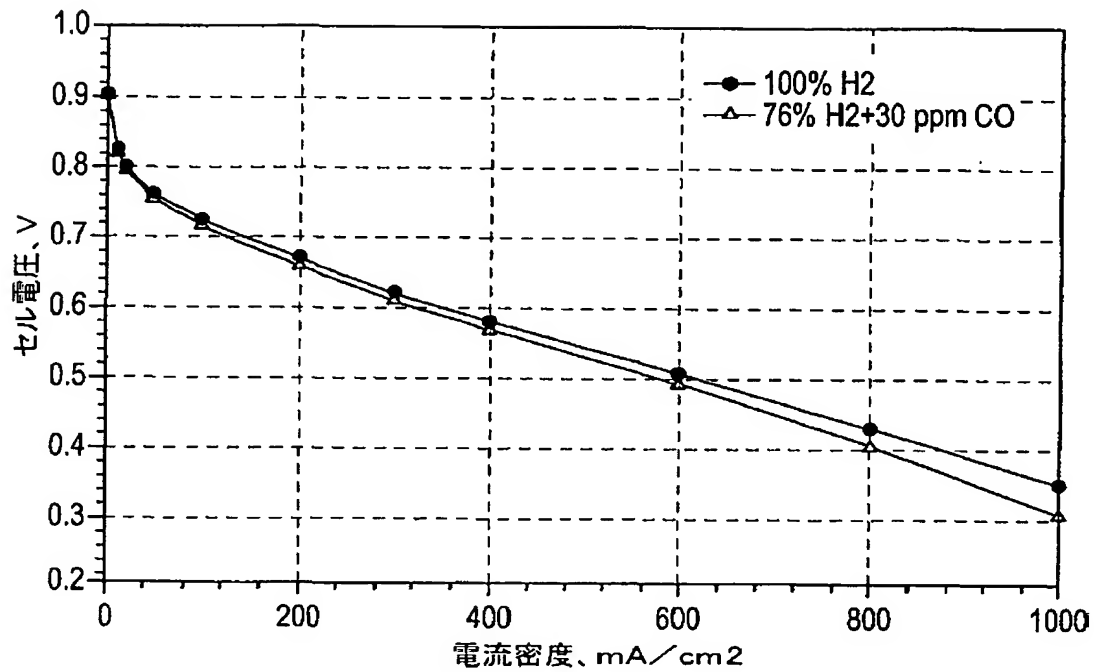


【図 88】

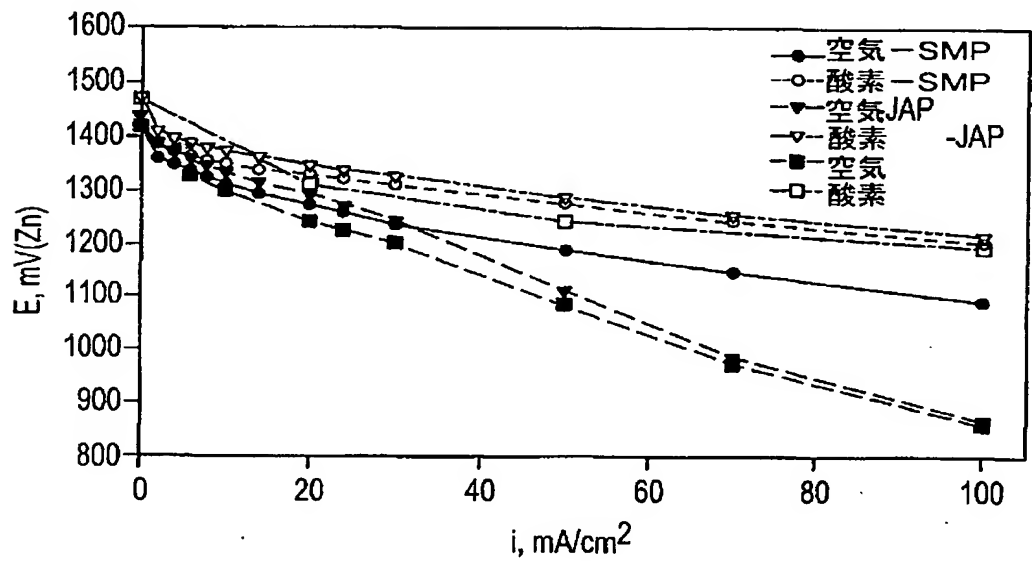


(217)

【図 89】

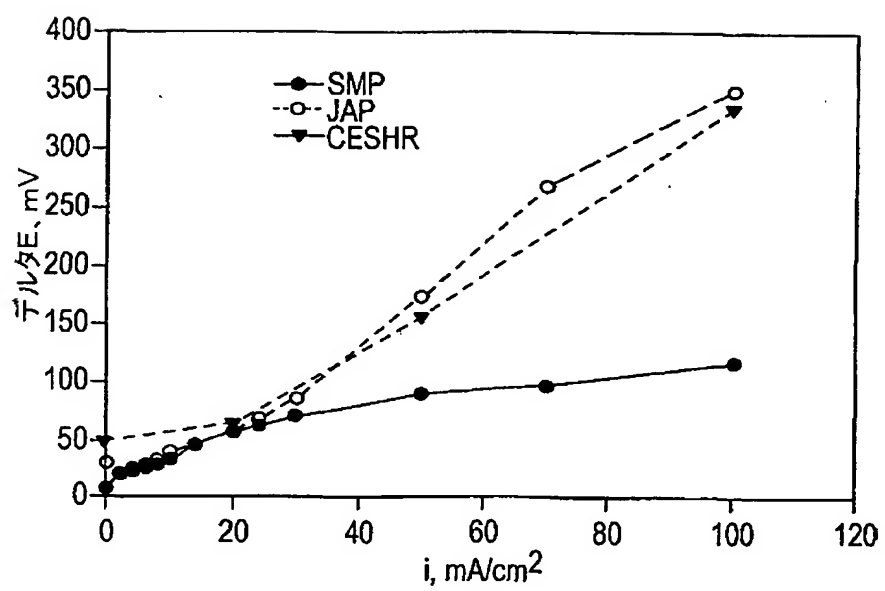


【図 90】



(218)

【図 9 1】



【図 9 2】

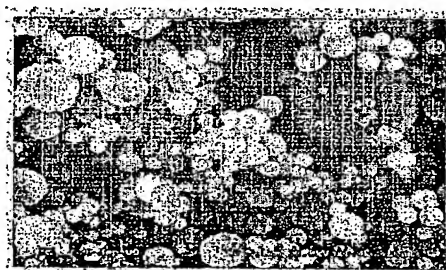


FIG.92

【図 9 3】

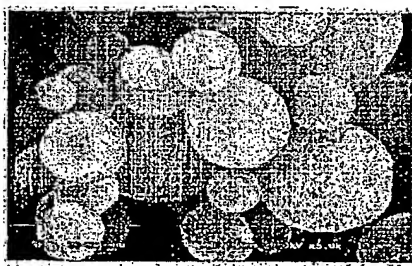


FIG.93

(219)

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/09367
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : B01J 21/18; H01M 8/00, 4/36, 4/88; C01D 1/00, 15/02 US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 502/101, 180, 182, 185, 527.12, 527.15, 527.16, 527.24; 429/12, 220, 223, 224, 593; 423/641 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,876,867 A (TOH et al) 02 March 1999, col. 2, line 40 to col. 18, line 60.	1-72
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 JUNE 2001		Date of mailing of the international search report 20 JUN 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer MARK BELL Jesse Proctor Paralegal Specialist Telephone No. (703) 308-0661

(220)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US01/09367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
US CL :

502/101, 180, 182, 185, 527.12, 527.15, 527.16, 527.24; 429/12, 220, 223, 224, 593; 423/641



(221)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	B
			H
			M
	8/10	8/10	
	8/18	8/18	
	12/08	12/08	K
// H 0 1 M 12/06		12/06	F
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72) 発明者	コダス、トイボ ティ. アメリカ合衆国 87122 ニューメキシコ州 アルバカーキ サン ラファエル ドライブ エヌイー 11102		
(72) 発明者	アンタナソフ、ブラメン アメリカ合衆国 87123 ニューメキシコ州 アルバカーキ ティエラ セルナ ブレイス エヌイー 8309		
(72) 発明者	カンツェ、クラウド アメリカ合衆国 87122 ニューメキシコ州 アルバカーキ オロ リアル ドライブ エヌイー 800		
(72) 発明者	ナポリターノ、ポール アメリカ合衆国 87109 ニューメキシコ州 アルバカーキ ヨークタウン エヌイー 7304		
(72) 発明者	バハティア、リンブル アメリカ合衆国 87043 ニューメキシコ州 プレイシタス シエロ グランデ ドライブ 01		

(222)

(72)発明者 デリコッテ、デイビッド  
アメリカ合衆国 87113 ニューメキシコ  
州 アルバカーキ イーグル メサ ロー  
ド エヌイー 7023

(72)発明者 アタナソバ、パオリナ  
アメリカ合衆国 87122 ニューメキシコ  
州 アルバカーキ ティエラ セルナ ブ  
レイス エヌイー 8309

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08B BB02B  
BB04B BC32B BC62B BC67B  
BC68B BC70B BC72B BC75B  
CC31 CC32 EC02Y EC03Y  
FA02 FB63  
5H018 AA02 AA10 AS01 BB01 BB08  
DD08 EE02 EE03 EE05 EE12  
EE19 HH01 HH02 HH05 HH08  
5H026 AA02 AA09 BB01 BB04 CX07  
EE02 EE05 EE12 EE19 HH01  
HH02 HH05 HH08  
5H032 AA01 AS01 AS03 AS04 AS12  
BB02 EE01 EE02 EE05 HH01  
HH04 HH06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**